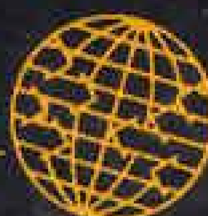
ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

DANIEL C. HARRIS

Grupo Editorial Iberoamérica



1 Unidades de Medida y Concentraciones

El objetivo inmediato del análisis cuantitativo es contestar a la pregunta "¿cuánto?". Por ejemplo, ¿cuánto vanadio se encuentra en cierto mineral? ¿Cuánto fosfato está ligado a una enzima? ¿Cuánto plaguicida se encuentra en un manto de agua subterránea? Algunos de los principios y métodos que permiten medir "¿cuánto?" son el tema de esta obra. El objetivo fundamental de la química analítica no sólo es medir "cuánto", sino también utilizar este conocimiento para un propósito más amplio, que puede ser una investigación científica, una decisión política, un análisis de costo, una satisfacción filosófica o una multitud de otras razones.

Empezaremos por una breve descripción de las unidades de medida.

1-1 UNIDADES SI*

Los científicos avanzan en la adopción mundial de un sistema de unidades de medida conocido como **Sistema Internacional de Unidades** (SI) (*Systeme International d'Unités*), cuyos estándares o patrones se denominan **unidades SI.** Las unidades fundamentales, de las cuales se derivan todas las demás, se presentan en la Tabla 1-1. Los estándares de longitud, masa y tiempo son las unidades métricas bien conocidas *metro* (m), *kilogramo* (kg) y *segundo* (s). Las otras unidades fundamentales que más interesan miden la corriente eléctrica (el *ampere,* A), la temperatura (el *kelvin,* K) y la cantidad de sustancia (el *mol*, mol).

Las definiciones de muchos términos usados en este libro pueden consultarse en el Glosario, al final del texto.

Todas las demás cantidades físicas, como energía, fuerza y carga eléctrica, pueden expresarse en términos de las unidades fundamentales. Algunas de estas cantidades derivadas se muestran en la Tabla 1-2, junto con sus nombres y símbolos. Los factores de conversión que relacionan algunas de las unidades SI con las de otros sistemas se presentan en la Tabla 1-3.

La forma recomendada de escribir cantidades numéricas es dejando un espacio después de cada tercer dígito a cada lado del punto decimal. Un ejemplo es

$$1\ 032.971\ 35$$

No deben usarse comas como marcas de millar. En Europa, la marca decimal es habitualmente una coma, por lo que el número anterior se escribiría así:

$$1\ 032{,}971\ 35$$

* **(N. de R.)** En esta versión se han unificado y actualizado los conceptos de las unidades SI y las de otros sistemas, considerando las definiciones más recientes del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).

Tabla 1-1
Unidades SI fundamentales

Cantidad	Unidad	Símbolo	Definición
Longitud	metro	m	El metro es la distancia que la luz recorre en el vacío durante 1/299 792 458 de segundo. Esta definición fija la velocidad de la luz en exactamente 299 792 458 m/s.
Masa	kilogramo	kg	El kilogramo es la masa del Kilogramo Prototipo Internacional conservado en Sèvres, Francia. Es la única unidad SI que no se define en términos de constantes físicas.
Tiempo	segundo	s	El segundo es la duración de 9 192 631 770 ciclos de la radiación correspondiente a los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del ^{133}Cs.
Corriente eléctrica	ampere	A	El ampere es la intensidad de la corriente eléctrica constante que produce una fuerza de 2×10^{-7} N/m (newtons por metro de longitud) cuando circula en dos conductores rectos paralelos de longitud infinita y sección transversal despreciable, separados en el vacío una distancia de un metro.
Temperatura	kelvin	K	La temperatura termodinámica (o absoluta) se define de manera que el punto triple del agua (en el que sus fases sólida, líquida y gaseosa están en equilibrio) sea igual a 273.16 K, y la temperatura del cero absoluto es entonces igual a 0 K.
Intensidad luminosa	candela	cd	La candela es la intensidad luminosa, en una dirección dada, de una fuente que emite radiación monocromática con frecuencia de 540 THz y que tiene intensidad radiante (energía) de 1/683 W/sr en esa dirección.
Cantidad de sustancia	mol	mol	Un mol es una cantidad de entidades individuales (átomos, moléculas, etc.) igual al número de átomos de carbono que hay en exactamente 0.012 kg de ^{12}C. Tal número es aproximadamente $6.022\ 136\ 7 \times 10^{23}$.
Ángulo plano	radián	rad	El radián es el ángulo central de una circunferencia que intercepta un arco de longitud igual al radio. Por tanto, a un círculo completo corresponden 2π rad.*
Ángulo sólido	estereorradián	sr	El estereorradián es el ángulo sólido con centro en una esfera que intercepta en su superficie un área igual al cuadrado del radio. Por tanto, a la esfera completa corresponden 4π sr.*

* Estas definiciones se adaptan, con autorización, de *Las unidades SI y otros sistemas*, F. Paniagua (Apdo. 30-488, México D.F.).

Tabla 1-2
Algunas unidades SI derivadas que tienen nombres especiales

Cantidad	Unidades	Símbolo	Expresión en términos de otras unidades SI	Expresión en términos de las unidades SI básicas
Frecuencia	hertz	Hz		$1/s$
Fuerza	newton	N		$m \cdot kg/s^2$
Presión	pascal	Pa	N/m^2	$Kg/(m \cdot s^2)$
Energía, trabajo, calor	joule	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg/s^2$
Potencia, flujo de radiación	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg/s^3$
Cantidad de electricidad, carga eléctrica	coulomb	C		$s \cdot A$
Potencial eléctrico, fuerza electromotriz, tensión, voltaje	Volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg/(s^3 \cdot A)$
Capacitancia	farad	F	C/V	$s^4 \cdot A^2/(m^2 \cdot kg)$
Resistencia eléctrica	ohm	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg/(s^3 \cdot A^2)$
Conductancia eléctrica	siemens	S	A/V	$s^3 \cdot A^2/(m^2 \cdot kg)$
Flujo magnético	weber	Wb	$V \cdot s$	$m^2 \cdot kg/(s^2 \cdot A)$
Densidad de flujo magnético	tesla	T	Wb/m^2	$kg/(s^2 \cdot A)$
Inductancia	henry	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg/(s^2 \cdot A^2)$
Flujo lumínico	lumen	lm		$cd \cdot sr$
Iluminancia	lux	lx		$cd \cdot sr/m^2$

Tabla 1-3
Algunas equivalencias en SI de diversas unidades

Cantidad	Unidad	Símbolo	Equivalencia
Volumen	litro	L	*10^{-3} m^3
	mililitro	mL	*$10^{-6}$$m^3$
Longitud	angstrom	Å	*10^{-10} m
	pulgada	plg	*0.025 4 m
Masa	libra	lb	*0.453 592 37 kg
Fuerza	dina	din	*10^{-5} N
Presión	atmósfera	atm	*101 325 N/m^2
	torr	1 mm Hg	133.322 N/m^2
	libra/plg^2	psi	6 894.76 N/m^2
Energía	erg	erg	*10^{-7} J
	electrón-volt	eV	$1.602\ 177\ 33 \times 10^{-19}$ J
	caloría (termoquímica)	cal	*4.184 J
	unidad térmica británica	Btu	1 055.06 J
Potencia	caballo de potencia		745.700 W

Nota: El asterisco (*) indica que la equivalencia es exacta (por definición).

Tabla 1-4
Prefijos para las unidades SI

Prefijo	Símbolo	Factor
exa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^{9}
mega	M	10^{6}
kilo	k	10^{3}
hecto	h	10^{2}
deca	da	10^{1}
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
fento	f	10^{-15}
ato	a	10^{-18}

EJEMPLO: Conversión de Unidades

La unidad de presión más común es la *atmósfera* (atm). En el sistema SI, la unidad de presión es el *pascal* (Pa), equivalente a un newton por metro cuadrado (N/m2). ¿Qué presión en pascals corresponde a una presión de 0.268 atm?

La Tabla 1-3 indica que 1 atm es exactamente 101 325 N/m^2 = 101 325 Pa. Podemos escribir entonces

$$(0.268\ \cancel{\text{atm}})\left(101\ 325\ \frac{\text{Pa}}{\cancel{\text{atm}}}\right) = 27\ 200\ \text{Pa}$$

Las unidades deben escribirse siempre después de cada cantidad numérica (si es dimensional), y en la respuesta no deben omitirse las unidades.

En la Tabla 1-4 se presentan varios prefijos empleados para indicar fracciones o múltiplos de unidades. Es muy incómodo escribir constantemente un número como 3.2×10^{-11} s; es preferible escribir en su lugar 32 ps. Un *picosegundo* (ps) es igual a 10^{-12} s. Para expresar 3.2×10^{-11} en picosegundos, efectuamos la conversión como sigue:

$$\frac{3.2 \times 10^{-11}\ \cancel{\text{s}}}{10^{-12}\ \frac{\cancel{\text{s}}}{\text{ps}}} = 32\ \text{ps}$$

$1\ \mu L = 10^{-3}\ mL = 10^{-6}\ L$

La unidad SI de volumen (que tiene la dimensión de longitud al cubo) es el *metro cúbico* (m^3). La unidad común de volumen es el *litro* (L), el cual se define como el volumen de un cubo de 0.1 m de lado. El *mililitro* (mL; 1 mL = 10^{-3} L) es exactamente 1 cm^3. En los trabajos a pequeña escala, en bioquímica particularmente, los volúmenes se expresan a menudo en *microlitros* (μL; 1 μL = 10^{-6} L).

1-2 EXPRESIONES DE LA CONCENTRACIÓN

La **concentración** especifica cuánta sustancia se encuentra en un volumen o en una masa determinados. En esta sección se describen las principales formas de expresar las concentraciones. La normalidad y el título, que no se usan en este libro, se definen en el Glosario. La normalidad se examina con mayor detalle en el Apéndice E.

Molaridad

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}} = \frac{\text{milimoles de soluto}}{\text{mililitros de solución}}$$

La unidad más común de concentración es la **molaridad** (moles por litro), y su abreviatura es M. La molaridad también puede expresarse como milimoles por mililitro, donde un milimol (mmol) es igual a 10^{-3} mol. El **mol** se define como el número de átomos de ^{12}C presentes en exactamente 12 g de ^{12}C. Tal número de átomos se denomina *número de Avogadro,* y actualmente su valor más preciso es $6.022\ 136\ 7 \times 10^{23}$. A veces se usa el término "átomo-gramo" para designar el número de Avogadro de átomos, reservando el término "mol" (o "molécula-gramo") para el número de Avogadro de moléculas. No haremos aquí tal distinción. Un mol es simplemente $6.022\ 136\ 7 \times 10^{23}$ partículas de algo.

La **masa molecular** o **peso molecular** (PM) de una sustancia es el número de gramos que contiene al número de Avogadro de moléculas. La masa o peso molecular es simplemente la suma de las masas atómicas o pesos atómicos de los átomos constituyentes. Habitualmente, los términos "masa" y "peso" se utilizan en forma indistinta. En realidad, el peso se refiere a la fuerza que se ejerce sobre una masa en un campo gravitacional.

Un mol es $6.022\,136\,7 \times 10^{23}$ partículas de una entidad cualquiera

EJEMPLO: Concentración de una Solución*

Se obtiene una solución disolviendo 12.00 g de benceno, C_6H_6, en una cantidad suficiente de hexano para tener 250.0 mL de solución. Determinar la molaridad del benceno.

El peso molecular del benceno es 6 (peso atómico del carbono) + 6 (peso atómico del hidrógeno) = 6 (12.011) + 6 (1.008) = 78 114 g/mol. Las unidades del peso molecular, gramos por mol, frecuentemente quedan sobreentendidas y se omiten. El número de moles en 12.00 g es

Al reverso de la cubierta de este libro se presenta una lista de pesos atómicos.

$$\frac{12.00\ \text{g}}{78.114\ \text{g/mol}} = 0.153\,6\ \text{mol}$$

La molaridad (moles por litro) se calcula dividiendo el número de moles entre el número de litros:

$$\frac{0.153\,6\ \text{mol}}{0.250\,0\ \text{L}} = 0.614\,4\ \text{M}$$

La letra mayúscula pequeña (versalita) M se lee "moles por litro" o "molar".

Obsérvese que primero es necesario convertir de mililitros a litros dividiendo el número de mililitros entre 1 000 mL/L:

$$\frac{250.0\ \text{mL}}{1\,000\ \text{mL/L}} = 0.250\,0\ \text{L}$$

Los estudiantes tienen propensión a confundir **moles** con **moles por litro**, especialmente en los exámenes. Cuando se trata de moles, el símbolo es "mol". En el caso de moles por litro se utiliza la letra M. No debe emplearse el símbolo "m", que no corresponde a moles ni a moles por litro (significaría "metro"). El no olvidar escribir las unidades de las cantidades físicas ayuda a no cometer equivocaciones en los cálculos.

Formalidad

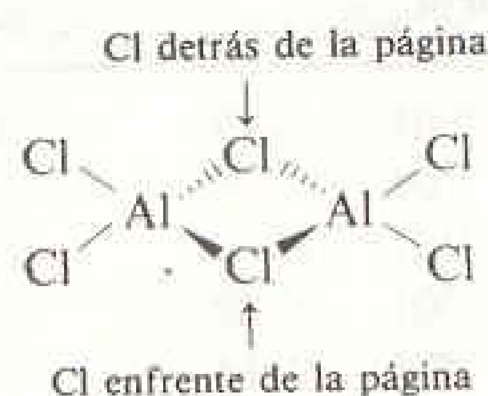
El HBr es un **electrólito fuerte**; esto es, en soluciones acuosas está virtualmente disociado por completo en iones H^+ y Br^-. Por lo contrario, el ácido acético es un **electrólito débil** puesto que en agua sólo se disocia parcialmente en $CH_3CO_2^-$ y H^+.

Cuando se produce una solución diluyendo 1.000 mol de HBr con agua hasta tener 1.000 L, **la concentración formal** (F) de HBr es 1.000 mol/L. Sin embargo, la concentración real de moléculas de HBr es casi nula, puesto que dichas moléculas están disociadas. La concentración formal se refiere a la cantidad de sustancia disuelta, sin considerar la composición real de la solución. En vez de hablar de una solución 1.000 M de HBr, sería más correcto decir 1.000 F. La letra mayúscula pequeña (versalita) F se lee "formal". En muchos textos se utilizan los términos "formalidad" y "molaridad" indistintamente. Aquí se seguirá la misma simplificación.

A menos de que uno esté muy enterado del comportamiento químico de un compuesto dado, rara vez se conoce su verdadera molaridad; sin embargo, a partir de la cantidad pesada o medida por algún procedimiento analítico, es posible conocer la concentración formal en la solución. Por tal motivo, la concentración formal también se denomina **concentración analítica**.

* **(N. de R.)** Aquí se utilizan los términos solución y disolución con los significados siguientes: *disolución* = acción de disolver, y *solución* = resultado de la disolución. Los términos solvente (o disolvente), soluto, soluble, solubilidad, etc., se emplean con el significado usual.

En muchos solventes, el $AlCl_3$ tiene la estructura que sigue:



El **peso fórmula** (PF) de una sustancia es la masa de una unidad fórmula de dicha sustancia. Por ejemplo, el peso fórmula del $AlCl_3$ es [26.982 + 3(35.453)] = 133.341. En numerosos solventes (o disolventes) orgánicos no polares, el peso molecular es el doble del peso fórmula, debido a que la molécula existe como dímero cuya composición es Al_2Cl_6. El peso fórmula corresponde a las especies en la forma en que fueron escritas. Podríamos hacer referencia al peso fórmula del Al_2Cl_6, el cual es el doble del peso fórmula del $AlCl_3$.

Composición Porcentual

El porcentaje de una sustancia en una solución se expresa por lo general como **porcentaje en peso**, que se define como

$$\text{Porcentaje en peso} = \frac{\text{masa de sustancia}}{\text{masa total de la solución}} \times 100$$

El porcentaje en peso se abrevia usualmente %(p/p). Una solución de etanol acuoso marcada "40% (p/p)" contiene 40 g de etanol por cada 100 g (no 100 mL) de solución. Se obtiene mezclando 40 g de etanol con 60 g de H_2O.

Otras expresiones comunes de composición porcentual son el porcentaje en volumen, %(v/v), y el porcentaje en peso por volumen, %(p/v):

$$\text{Porcentaje en volumen} = \frac{\text{volumen de sustancia}}{\text{volumen total de la solución}} \times 100$$

$$\text{Porcentaje en peso por volumen} = \frac{\text{masa de sustancia (en gramos)}}{\text{volumen total de la solución (en mililitros)}} \times 100$$

Si bien las unidades de peso o de volumen siempre deben especificarse, el símbolo p/p suele quedar sobreentendido cuando no se indican las unidades.

EJEMPLO: Concentración a Partir de Porcentaje en Peso

La densidad es masa/volumen = g/mL.

El ácido clorhídrico (HCl) concentrado comercial se especifica como 37.0%, lo cual puede suponerse que significa porcentaje en peso. Su **densidad** (masa por unidad de volumen) es de 1.18 g/mL.* Calcular (a) la molaridad del HCl; (b). La masa de solución que contiene 0.100 mol de HCl; y (c) el volumen de solución que contiene 0.100 mol de HCl.

(a) Una solución al 37.0% contiene 37.0 g de HCl en 100 g de solución. La masa de un litro de solución es

$$(1\,000\ \text{mL})\left(1.18\ \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) = 1\,180\ \text{g}$$

La masa de HCl en 1 180 g de solución es

$$\left(0.370\ \frac{\text{g HCl}}{\text{g solución}}\right)(1\,180\ \text{g solución}) = 437\ \text{g HCl}$$

Puesto que el peso molecular del HCl es 36.461, la molaridad de esta sustancia es

$$\frac{437\ \text{g/L}}{36.461\ \text{g/mol}} = 12.0\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 12.0\ \text{M}$$

* **(N. del R.)** El cociente de la densidad de una sustancia y la densidad de otra que se toma como referencia se denomina *densidad relativa*. Suele emplearse erróneamente el nombre de "gravedad específica" para esta cantidad.

(b) Dado que 0.100 mol de HCl es igual a 3.65 g, la masa de solución que contiene 0.100 mol es

$$\frac{3.65 \text{ g HCl}}{0.370 \text{ g HCl/g solución}} = 9.85 \text{ g solución}$$

(c) El volumen de solución que contiene 0.100 mol de HCL es

$$\frac{9.85 \text{ g solución}}{1.18 \text{ g solución/mL}} = 8.35 \text{ mL}$$

Partes por Millón y Expresiones Afines

A menudo, la composición se expresa como **partes por millón** (ppm), **partes por mil millones** (ppb) o **partes por mil** (ppt).* Por ejemplo, la expresión una parte por millón indica que un gramo de la sustancia de interés está presente por cada millón de gramos del total de solución o de mezcla. Para una solución acuosa cuya densidad es cercana a 1.00 g/mL, se tiene que 1 ppm corresponde a 1 μg/mL, o bien a 1 mg/L.

$$\text{ppt} = \frac{\text{g de sustancia}}{\text{g de muestra}} \times 10^3$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{g de sustancia}}{\text{g de muestra}} \times 10^6$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{g de sustancia}}{\text{g de muestra}} \times 10^9$$

EJEMPLO: Concentración a Partir de Partes por Millón

Una muestra de agua salada con densidad de 1.02 g/mL contiene 17.8 ppm de nitrato, NO_3^-. Calcular la molaridad del nitrato en el agua.

La molaridad se expresa en mol por litro, y 17.8 ppm significa que el agua contiene 17.8 μg de NO_3^- por gramo de solución. Un litro de solución pesa

$$\text{Masa de solución} = \text{volumen (mL)} \times \text{densidad (g/mL)} = 1\,000 \times 1.02 = 1020 \text{ g}$$

Por tanto, un litro contiene

$$\text{Gramos de } NO_3^- = \frac{17.8 \times 10^{-6} \text{ g } NO_3^-}{\text{g solución}} \times 1\,020 \text{ g solución} = 0.018\,2 \text{ g } NO_3^-$$

La molaridad del nitrato es entonces

$$\frac{\text{mol } NO_3^-}{\text{L solución}} = \frac{0.018\,2 \text{ g } NO_3^- /(62.065 \text{ g } NO_3^- /\text{mol})}{\text{L solución}} = 2.93 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La unidad partes por millón es muy popular, y se utiliza ampliamente en los medios de comunicación. Cuando se dice que el agua potable contiene 0.01 ppm de tricloroetileno, ello significa que hay 0.1 μg de tricloroetileno por gramo de agua. Algunas veces la unidad ppm se emplea de manera ambigua. El enunciado "el aire contiene 6 ppm de ozono" probablemente se refiere a volumen (6 μL de ozono por litro de aire), no a masa (6 μg de ozono por gramo de aire). Si existe la probabilidad de confusión, es necesario ser explícito al usar las unidades ppt, ppm y ppb.

Otras Unidades de Concentración

Molalidad

La **molalidad**, m, que se define como el número de moles de soluto por kilogramo de solvente, es útil para mediciones físicas precisas. La razón es que la molalidad

Molalidad

$$(m) = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de solvente}}$$

* **(N. de R.)** En este libro se conservan los símbolos del inglés ppt (de *parts per thousand*), ppm (de *parts per million*) y ppb (de *parts per billion*), por no existir equivalencias aceptadas universalmente en la nomenclatura en español. Sin embargo, los nombres en castellano de tales conceptos son los correctos.

no depende de la temperatura, mientras que la molaridad sí depende de ella. Una solución acuosa diluida se dilata aproximadamente 0.02% por grado Celsius cuando se calienta en la vecindad de los 20°C. Por tanto, los moles de soluto por litro (molaridad) disminuyen en el mismo porcentaje.

Osmolaridad

Osmolaridad = $\frac{\text{moles de partículas}}{\text{litros de solución}}$

La **osmolaridad**, que se emplea en las publicaciones técnicas de bioquímica y medicina, se define como el número total de partículas disueltas por litro de solución. Para los no electrólitos como la glucosa, la osmolaridad es igual a la molaridad. Para el electrólito fuerte $CaCl_2$, la osmolaridad es igual a tres veces la molaridad, puesto que cada peso fórmula de $CaCl_2$ suministra tres moles de iones en solución ($Ca^{2+} + 2Cl^-$). El plasma sanguíneo es 0.308 osmolar.

1-3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Cuando debe usarse un reactivo sólido o líquido para preparar una solución de molaridad dada, simplemente se pesa la cantidad apropiada de reactivo, se le disuelve con el solvente y se diluye la solución hasta el volumen final deseado. La dilución se realiza habitualmente en un matraz volumétrico, como se describe en el siguiente capítulo. Para preparar una solución 1.00 M de NaCl, no debe pesarse 1.00 mol de NaCl y mezclarse con 1.00 L de agua, pues el volumen total de la mezcla no sería igual a 1.00 L.

EJEMPLO: Preparación de una Solución

¿Qué cantidad de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ácido oxálico dihidratado) debe utilizarse para obtener 250 mL de una solución acuosa 0.150 M de ácido oxálico?

El peso fórmula del ácido oxálico dihidratado ($C_2H_6O_6$) es de 126.07. Si se desea preparar 250 mL de ácido oxálico 0.15 M se necesitará

$$\left(\frac{250 \text{ mL}}{1\,000 \text{ mL/L}}\right)\left(0.150 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0.037\,5 \text{ mol}$$

Esto es equivalente a

$$(0.037\,5 \text{ mol ácido oxálico}) \left(126.07 \frac{\text{g de } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{\text{mol ácido oxálico}}\right) = 4.73 \text{ g}$$

Por tanto, deben disolverse en agua 4.73 g de ácido oxálico dihidratado y diluirse hasta 250 mL.

Frecuentemente es necesario preparar una solución diluida de un reactivo a partir de una solución más concentrada. Una ecuación útil para calcular el volumen requerido de reactivo concentrado es

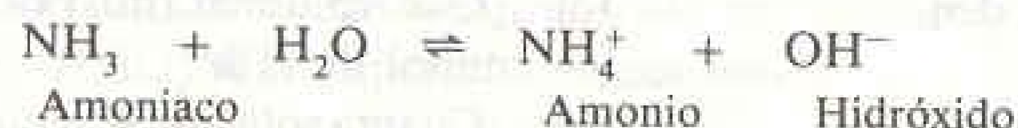
$$M_{conc} V_{conc} = M_{dil} V_{dil} \tag{1-1}$$

donde el subíndice "conc" designa la solución concentrada, y el subíndice "dil", la solución diluida.

Puesto que $M \cdot V$ = (moles/L)(L) = moles, la ecuación 1-1 simplemente establece que en ambas soluciones la cantidad de moles de soluto es la misma. Hay dilución porque el volumen ha cambiado.

EJEMPLO: Cálculo de una Dilución

Una solución de amoniaco en agua también se denomina "hidróxido de amonio" debido al equilibrio



$$\underset{\text{Amoniaco}}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Amonio}}{NH_4^+} + \underset{\text{Hidróxido}}{OH^-}$$

La densidad del hidróxido de amonio concentrado, el cual contiene 28.0% (p/p) de NH_3, es de 0.899 g/mL. ¿Qué volumen de este reactivo debe diluirse a 500 mL para tener NH_3 0.100 M?

Se comienza calculando la molaridad del reactivo concentrado. Puesto que cada mililitro de la solución pesa 0.899 g y se encuentran 0.280 g de NH_3 por gramo de solución (28.0% p/p), podemos escribir

$$\text{Molaridad del } NH_3 = \frac{\left(899 \frac{\text{g solución}}{\text{L}}\right)\left(0.280 \frac{\text{g } NH_3}{\text{g solución}}\right)}{17.03 \frac{\text{g } NH_3}{\text{mol } NH_3}} = 14.8 \text{ M}$$

A fin de obtener el volumen de NH_3 14.8 M requerido para preparar 500 mL de NH_3 0.100 M, puede aplicarse la ecuación 1-1:

$$M_{conc}V_{conc} = M_{dil}V_{dil}$$

$$\left(14.8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)V_{conc}(\text{L}) = \left(0.100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(0.500 \text{ L}) \qquad (1\text{-}2)$$

$$V_{conc} = 3.38 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.38 \text{ mL}$$

Obsérvese que en la ecuación 1-2 ambos volúmenes podrían expresarse en mililitros en vez de litros.

Resumen

Las unidades SI básicas o fundamentales son: metro (m), kilogramo (kg), segundo (s), ampere (A), kelvin (K), candela (cd) y mol (mol). Cantidades como fuerza, presión y energía se miden en unidades derivadas de las unidades básicas. En los cálculos, el símbolo de la unidad de medida debe acompañar siempre a la expresión numérica. Prefijos como kilo y mili se utilizan en el SI para expresar los múltiplos y submúltiplos de las unidades. Las expresiones usuales de la concentración son molaridad (moles de soluto por litro de solución), formalidad (unidades fórmula por litro), molalidad (moles de soluto por kilogramo de solvente), composición porcentual y partes por millón. El lector debe poder calcular las cantidades de reactivo necesarias para preparar una solución dada, y la igualdad $M_{conc}V_{conc} = M_{dil}V_{dil}$ es útil para este fin.

Terminología

concentración (*concentration*)
concentración analítica (*analytical concentration*)
concentración formal (*formal concentration*)
densidad (*density*)
densidad relativa (*specific gravity*)
electrólito débil (*weak electrolyte*)
electrólito fuerte (*strong electrolyte*)
mol (*mole*)
molalidad (*molality*)
molaridad (*molarity*)
osmolaridad (*osmolarity*)
partes por mil (ppt) (*parts per thousand*)
partes por mil millones (ppb) (*parts per billion*)
partes por millón (ppm) (*parts per million*)
peso fórmula (*formula weight*)
peso (masa) molecular (*molecular weight*)
porcentaje en peso (*weight percent*)
porcentaje en volumen (*volume percent*)
unidades SI (*SI units*)

Ejercicios†

1-A. Una solución con volumen final de 500 mL se preparó disolviendo 25.00 mL de metanol (CH_3OH, densidad = 0.791 4 g/mL) en cloroformo.
(a) Calcule la *molaridad* del metanol en la solución.
(b) Si la solución tiene densidad de 1.454 g/mL, obtenga la *molalidad* del metanol.

1-B. Una solución al 48% (p/p) de HBr en agua tiene densidad de 1.50 g/mL.
(a) ¿Cuál es la concentración formal (mol/L) de la solución?
(b) ¿Qué masa de solución contiene 36.0 g de HBr?
(c) ¿Qué volumen (mL) de solución contiene 233 mmol de HBr?
(d) ¿Cuánta solución se requiere para preparar 0.250 L de HBr 0.160 M?

1-C. Una solución contiene 12.6 ppt de $MgCl_2$ disuelto (el cual se encuentra de hecho disociado en Mg^{2+} + $2Cl^-$). ¿Cuál es la concentración de cloruro en partes por mil?

Problemas ‡

A1-1. Enuncie las cantidades físicas fundamentales y sus unidades en el SI. Proponga un ejemplo de cantidad física derivada.

A1-2. Escriba el nombre y el valor equivalente representado por cada símbolo. Por ejemplo, para kW debe escribirse kW = kilowatt = 10^3 W (watts).
(a) mW (b) pm (c) KΩ (d) μF
(e) TJ (f) ns (g) fg (h) dPa

A1-3. Escriba cada cantidad física utilizando un prefijo apropiado. Por ejemplo, 1.01×10^5 Pa se escribe 101 kPa.
(a) 10^{-13} J (b) $4.317\,28 \times 10^{-8}$ H
(c) $2.997\,9 \times 10^{14}$ Hz (d) 10^{-10} m
(e) 2.1×10^{13} W (f) 48.3×10^{-20} mol

A1-4. ¿Cuántos joules por segundo (J/s) utiliza un equipo que requiere 5.00×10^3 unidades térmicas británicas por hora (Btu/h)? ¿Cuántos watts (W) utiliza el equipo?

A1-5. ¿Cuál es la concentración formal (mol/L) de NaCl cuando se disuelven en agua 32.0 g y se diluyen hasta 0.500 L?

A1-6. ¿Cuántos gramos de ácido perclórico, $HClO_4$, se encuentran en 37.6 g de solución acuosa de $HClO_4$ al 70.5% (p/p)? ¿Cuántos gramos de agua se encuentran en la misma solución?

A1-7. Toda solución acuosa diluida tiene densidad cercana a 1.00 g/mL. Si la solución contiene 1 ppm de soluto, exprese la concentración de éste en g/L, μg/L, μg/mL y mg/L.

A1-8. La densidad del ácido perclórico acuoso al 70.5% (p/p) es de 1.67 g/mL. Recuérdese que "gramos" se refiere a gramos de *solución* (= g $HClO_4$ + g H_2O).
(a) ¿Cuántos gramos de solución se encuentran en 1.00 L?
(b) ¿Cuántos gramos de $HClO_4$ hay en 1.00 L?
(c) ¿Cuántos moles de $HClO_4$ hay en 1.00 L?

A1-9. ¿Qué concentración formal de ácido acético se tiene cuando 2.67 g se disuelven en butanol para producir 0.100 L de solución? La fórmula del ácido acético puede encontrarse en el Apéndice G.

A1-10. Determine la molaridad de la piridina, C_5H_5N, cuando 5.00 g se disuelven en agua a un volumen total de 457 mL.

A1-11. Se recomienda que el agua potable contenga 1.6 ppm de fluoruro, F^-, para prevenir la caries dental. ¿Cuántos gramos de fluoruro habrá en 1.00×10^6 kg de agua? ¿Cuántos gramos de NaF contienen esta cantidad de fluoruro?

A1-12. ¿Cuántos gramos de metanol, CH_3OH, se encuentran en 0.100 L de metanol acuoso 1.71 M (esto es, 1.71 mol de CH_3OH/L de solución)?

A1-13. ¿Qué volumen máximo de una solución 0.025 M de hipoclorito de sodio, NaOCl (blanqueador para ropa), puede prepararse por dilución de 1.00 L de NaOCl 0.8 M?

1-14. La segunda ley de Newton establece que fuerza = masa × aceleración. También sabemos que energía = fuerza × distancia, y que presión = fuerza/área. De estas relaciones, obtenga las equivalencias del newton, el joule y el pascal en términos de las unidades SI básicas de la Tabla 1-1.

† La resolución detallada se presenta en la parte Soluciones a los Ejercicios, al final del libro.
‡ También al final del libro se presentan respuestas numéricas breves, en Respuestas a los Problemas. Los problemas cuyo número está precedido por una estrella son más fáciles de resolver que los otros problemas y ejercicios.

1-15. Si 0.250 L de una solución acuosa cuya densidad es de 1.00 g/mL contienen 13.7 μg de plaguicida, exprese la concentración de esta sustancia en (a) partes por millón y (b) partes por mil millones.

1-16. Un frasco de ácido sulfúrico acuoso concentrado cuya etiqueta dice "H_2SO_4 98.0% (p/p)" tiene concentración 18.0 M.

(a) ¿Cuántos mililitros de reactivo deben diluirse a 1.00 L para obtener H_2SO_4 1.00 M?

(b) Calcule la densidad del H_2SO_4 al 98%.

1-17. Encuentre la osmolaridad de 1.00 L de solución que contiene 3.15 g de $CaCl_2$, 0.153 g de KCl, 1.57 g de K_2SO_4 y 0.994 g de sacarosa (el azúcar común, $C_{12}H_{22}O_{11}$, que es un compuesto no iónico).

1-18. Una solución acuosa de KI al 20.0% (p/p) tiene densidad de 1.168 g/mL. Obtenga la molalidad (no la molaridad) del KI.

1-19. ¿Cuál es la densidad de una solución acuosa de NaOH al 53.4% (p/p), si 16.7 mL de la solución producen NaOH 0.169 M cuando se diluyen a 2.00 L?

2 Instrumentos de Laboratorio

http://avibert.blogspot.com

Gran parte de este libro trata de los procedimientos fundamentales de vía "húmeda"; sin embargo, en los últimos capítulos se examinan técnicas instrumentales elaboradas. Los principios desarrollados en los primeros capítulos son indispensables para la comprensión de técnicas complicadas. En este capítulo se describen algunos equipos básicos de laboratorio, así como las manipulaciones relacionadas con las mediciones químicas.

2-1 CUADERNO DE NOTAS DE LABORATORIO

Las funciones precisas del cuaderno de notas de laboratorio son registrar *lo que se hizo y lo que se observó*. El principal fallo incluso de científicos experimentados es que sus cuadernos de notas no son comprensibles. Aunque parezca increíble, después de algunos años el propio autor de una anotación puede no entender bien sus apuntes. De ordinario el problema no es de legibilidad, sino más bien de registros mal clasificados y descripciones incompletas. Habituarse a escribir *frases completas* es una excelente manera de evitar descripciones incompletas.

Los estudiantes que se inician a menudo prefieren escribir descripciones muy completas de un experimento, con párrafos que presenten formalmente el objetivo, los procedimientos, los resultados y las conclusiones. Una forma excelente de disponerse a realizar un experimento consiste en preparar el cuaderno para recibir datos numéricos antes de entrar al laboratorio.

El cuaderno de laboratorio debe:
1. Especificar lo que se hizo.
2. Detallar lo que se observó.
3. Ser comprensible para cualquier persona.

La medida de una "verdad" científica es el grado en que diferentes personas pueden reproducir un experimento. A veces dos científicos en diferentes laboratorios no pueden reproducir el trabajo realizado por uno y otro, y ninguno de los dos tiene apuntes suficientemente completos para comprender por qué no lo logran. Los pormenores que parecían insignificantes el día del experimento pueden resultar de gran importancia algunos meses o años más tarde. Un buen cuaderno de notas de laboratorio debe especificar todo lo que se haya realizado, y permitir que la misma persona o cualquier otra reproduzca el experimento en forma estrictamente idéntica en cualquier fecha posterior a la de su realización.

Es probable que el lector de este libro llegue a hacer algún importante descubrimiento en el futuro e intente patentarlo. El cuaderno de notas de laboratorio es el registro legal de todo descubrimiento. Para ese fin, todas las páginas de dicho cuaderno deben estar firmadas y fechadas. Además, todas las anotaciones potencialmente importantes deben estar firmadas y fechadas por una segunda persona.

Un buen cuaderno de notas de laboratorio también debe incluir todas las observaciones realizadas. Mucho tiempo después de haber olvidado los detalles, uno debe poder confiar en sus apuntes para expresar lo que ocurrió; quizá una observación proporcione la clave para interpretar un experimento. Es posible que no se entiendan las observaciones realizadas durante un experimento, aunque tiempo después nuevos conocimientos pueden permitir interpretarlas.

Es recomendable escribir una ecuación química balanceada para cada una de las reacciones que se usen. Eso ayuda a entender lo que se hace, y puede poner en evidencia lo que no se entendió.

2-2 BALANZA ANALÍTICA

La balanza analítica más común es la de tipo semi-micro de un solo platillo, cuya capacidad es de 100 a 200 g y su sensibilidad es de 0.01 a 0.1 mg. Una balanza típica se presenta en la Fig. 2-1.

La forma habitual de efectuar una pesada consiste en pesar primero un trozo de papel satinado o un recipiente en el platillo de la balanza. A continuación, la sustancia que se va a pesar se vierte en el papel o el recipiente y se efectúa una segunda lectura. La diferencia entre las dos masas corresponde a la masa de la sustancia agregada. La masa del recipiente vacío se denomina **tara**. Diversos modelos de balanzas permiten incluir en la tara al recipiente. Para ello, con el recipiente colocado sobre el platillo la escala se ajusta de manera que la lectura sea igual a cero. Entonces se añade la sustancia por pesar y la lectura de la masa se efectúa de modo directo. Ninguna sustancia química debe colocarse directamente sobre el platillo de la balanza. De este modo la balanza queda protegida contra acciones corrosivas, y es posible recuperar la totalidad de la sustancia que se pesa.

De manera alternativa, a veces es conveniente pesar "por diferencia". Primero se pesa un pequeño frasco que contiene al reactivo. Luego se transfiere una parte de éste a un recipiente, y el frasco se pesa de nuevo. La diferencia entre las dos masas es igual a la masa del reactivo transferido. Pesar por diferencia es particularmente útil en el caso de **reactivos higroscópicos** (aquellos que absorben rápidamente la humedad atmosférica), puesto que el frasco que se pesa puede mantenerse cerrado durante las operaciones de pesar.

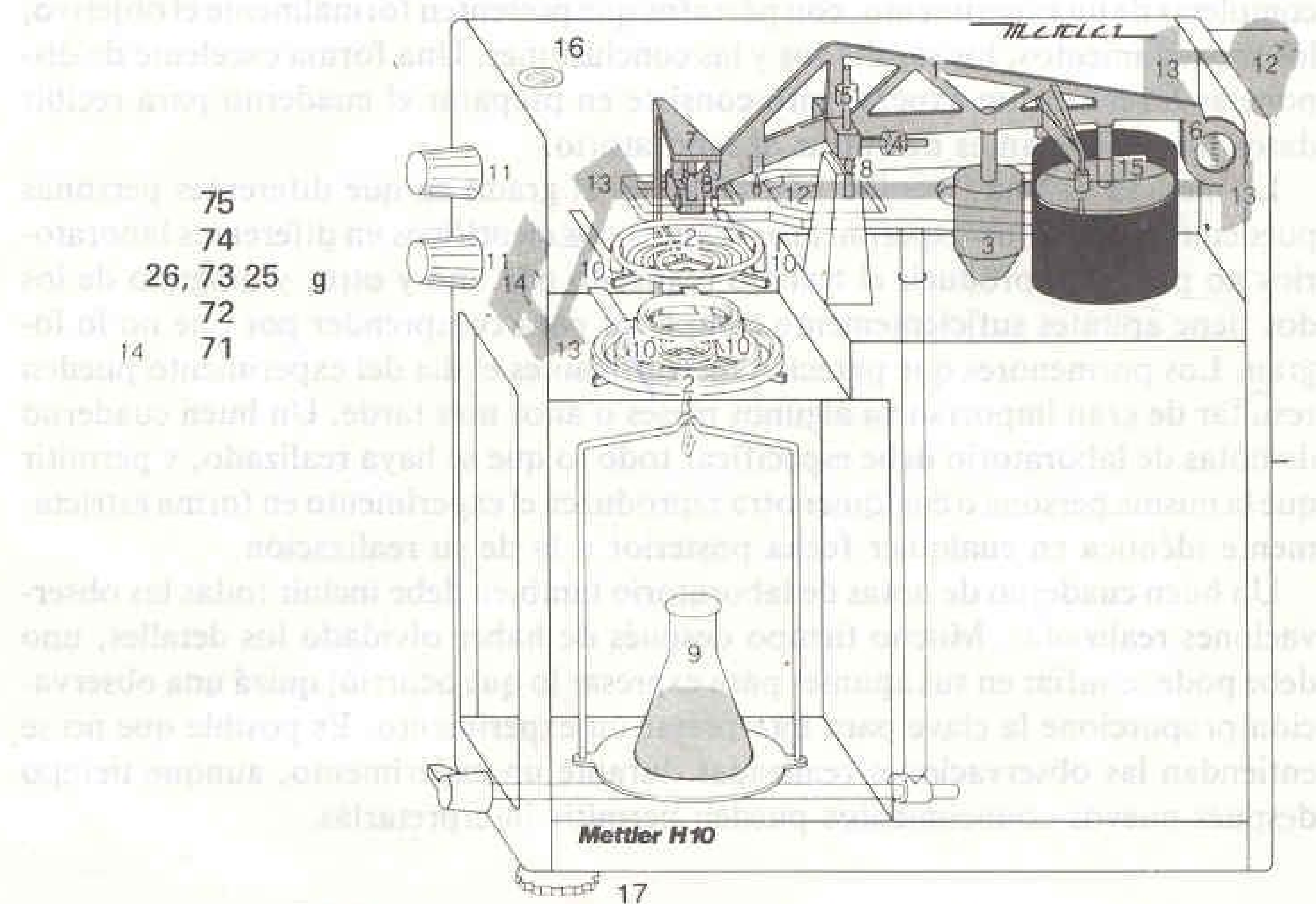


Figura 2-1
Vista en secciones de una balanza analítica Mettler. Obsérvese la proyección de la pantalla óptica desde el extremo posterior de la cruz de la balanza hasta el frente del instrumento. (1) Cruz de la balanza, (2) juego de pesas, (3) contrapesa fija, (4) pesa de ajuste a cero, (5) pesa de ajuste de sensibilidad, (6) placa transparente con escala graduada, (7) estribo de suspensión, (8) cuchillas, (9) matraz con muestra por pesar, (10) mecanismo levantador de las pesas, (11) mandos o perillas de control de las pesas, (12) lámpara eléctrica (trayecto de la luz), (13) espejos, (14) pantalla de lectura, (15) amortiguador de aire, (16) nivel de burbuja, (17) soporte de nivelación ajustable. [Cortesia de Mettler Instrument Corp., Hightstown, N. J.]

En la Fig. 2-1 se ilustra el principio de operación de la mayoría de las balanzas. La muestra se suspende de uno de los extremos de la cruz, y una pesa se suspende del otro extremo. Los dos cuerpos estarán en equilibrio cuando

$$m_1 l_1 = m_2 l_2 \tag{2-1}$$

donde m_1 y m_2 son las masas colocadas en cada extremo; l_1 y l_2 son las distancias de las cuchillas de los extremos de la cruz respecto al fulcro (o cuchilla central). De ordinario $l_1 = l_2$, y m_2 es una masa conocida.

En la Fig. 2-2, cuando una masa es mayor que la otra la balanza se inclina hacia ella. La *sensibilidad* de la balanza es la desviación del fiel dividida entre la diferencia de masa entre m_1 y m_2. A mayor sensibilidad, mayor desviación para una diferencia de masa dada. Los puntos de equilibrio y el fulcro suelen ser prismas de ágata en contacto con placas también de ágata. A medida que las cuchillas de este mineral se desgastan con el uso (y con el manejo descuidado), la sensibilidad de la balanza disminuye. Colocar los dos puntos de equilibrio y el fulcro en el mismo plano horizontal permite que la sensibilidad de la balanza permanezca constante con cargas variables.

En la Fig. 2-3, el esquema de una balanza de un solo platillo muestra el platillo vacío y un juego de pesas *removibles* suspendido de la cuchilla situada a la izquierda del fulcro. La contrapesa (o contrapeso) colocada a la derecha equilibra exactamente el platillo vacío y las pesas. Cuando una muestra se coloca sobre el platillo, el lado izquierdo se vuelve más pesado. Los mandos situados en el frente de la balanza se utilizan entonces para *retirar* algunas de las pesas suspendidas del platillo de la balanza, hasta que los dos lados estén de nuevo aproximadamente en equilibrio. La desviación remanente de la cruz de la balanza con respecto a la posición horizontal se mide por lectura en una escala óptica, situada en la parte posterior de la balanza, que se proyecta hacia el frente del instrumento como lo indica la Fig. 2-1. La suma de las pesas retiradas y la lectura de la escala óptica es igual a la masa de la muestra.

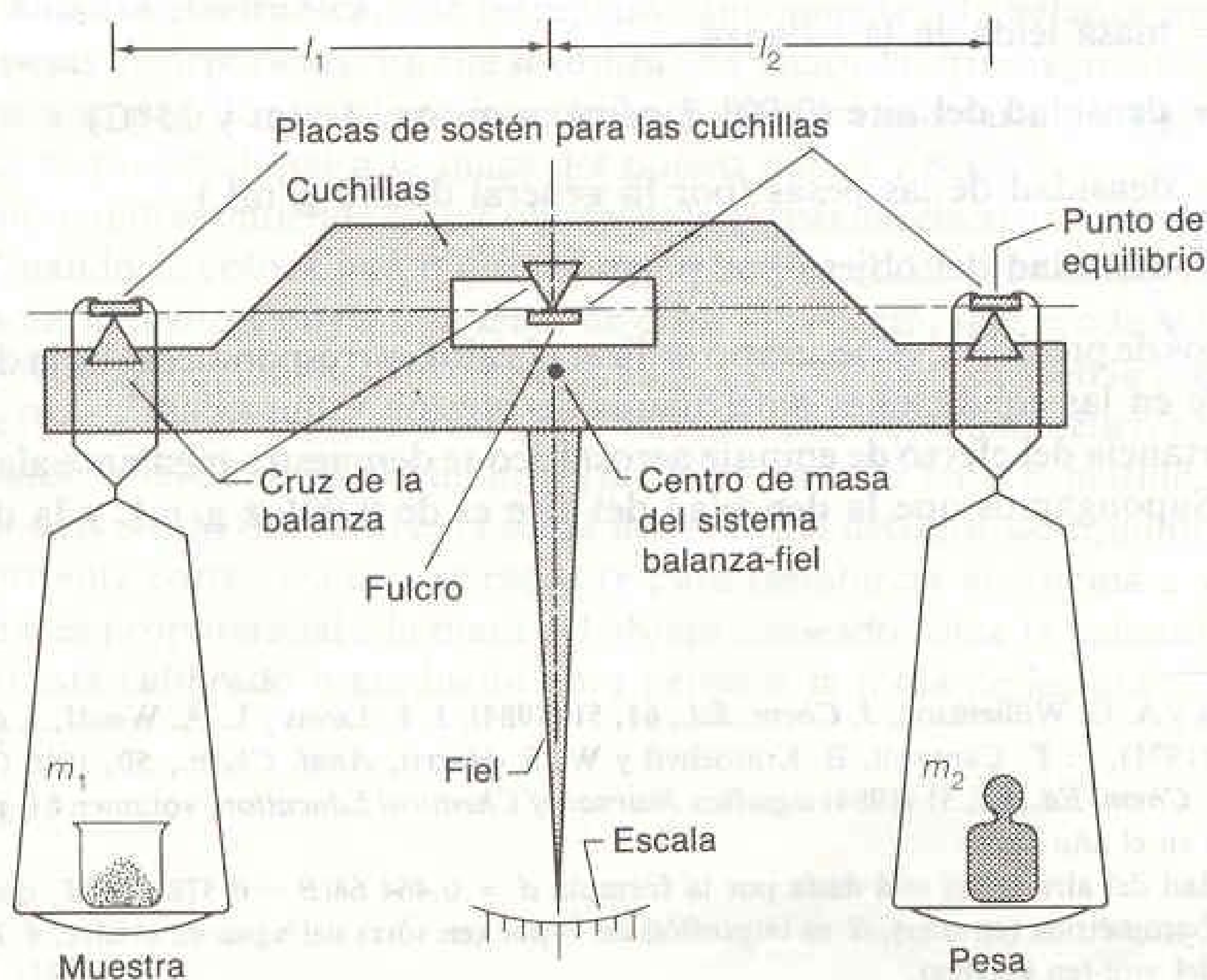


Figura 2-2
Principio de funcionamiento de una balanza de dos platillos.

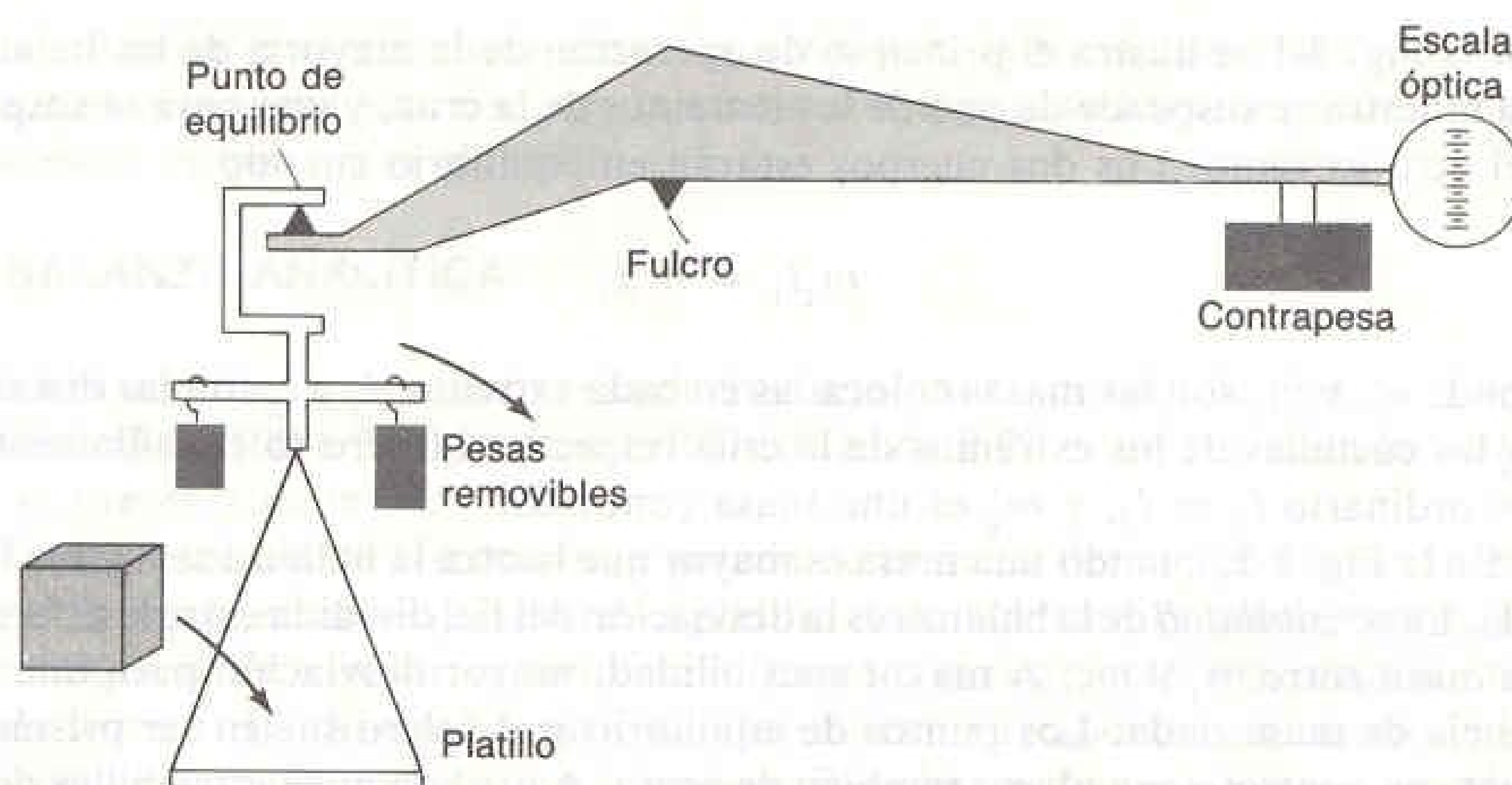


Figura 2-3
Principio de funcionamiento de una balanza de un platillo. [Cortesía de Mettler Instruments Corp., Hightstown, N. J.]

Efecto del Empuje Aerostático

Para los trabajos que requieren gran exactitud, el efecto del empuje del aire desalojado debe tomarse en cuenta. Cuando una muestra se coloca sobre el platillo de una balanza, ésta desplaza cierta cantidad de aire. Debido a ello el objeto parece ser más ligero de lo que es en realidad, puesto que el ajuste a cero se realizó con el aire sobre el platillo. Un efecto similar se produce en el caso de las pesas de la balanza. Siempre que la densidad del objeto por pesar difiera de la de las pesas estándares utilizadas, existirá un efecto neto de **empuje aerostático.** La masa real del objeto está dada por[†]

$$m = \frac{m'\left(1 - \frac{d_a}{d_w}\right)}{1 - \frac{d_a}{d}} \tag{2-2}$$

donde m = masa real del objeto en el vacío

m' = masa leída en la balanza

d_a = densidad del aire (0.001 2 g/mL a aprox. 1 atm y 25°C)

d_w = densidad de las pesas (por lo general de 8.0 g/mL)

d = densidad del objeto por pesar

Para trabajos de precisión, es necesario utilizar el valor correspondiente de la densidad del aire en las condiciones particulares de presión y humedad.[‡]

La importancia del efecto de empuje aerostático se demuestra mediante algunos ejemplos. Supongamos que la densidad del aire es de 0.001 2 g/mL y la de las

---

[†] R. Batting y A. G. Williamson, *J. Chem. Ed.*, **61**, 51 (1984); J. E. Lewis y L. A. Woolf, *J. Chem. Ed.*, **48**, 639 (1971); F. F. Cantwell, B. Kratochvil y W. E. Harris, *Anal. Chem.*, **50**, 1010 (1978). La notación *J. Chem. Ed.*, **61**, 51 (1984) significa *Journal of Chemical Education*, volumen 61, página 51, publicado en el año 1984.

[‡] La densidad del aire (g/L) está dada por la fórmula $d = 0.464\ 68(B - 0.378\ 3V)/T$, donde B es la presión barométrica (en torr), V es la presión de vapor (en torr) del agua en el aire, y T es la temperatura del aire (en kelvins).

pesas es de 8.0 g/mL. Si se pesa agua, cuya densidad es de 1.00 g/mL, la masa real es de 1.000 0 g. En este caso, el error es de 0.11%. Para NaCl, cuya densidad es de 2.16 g/mL, el error sería del 0.04%. Y para $AgNO_3$, cuya densidad es de 4.35 g/mL, el error es de solamente 0.01%.

Errores en las Operaciones de Pesada

Deben tomarse precauciones para minimizar los errores de pesada. Durante ésta no debe tocarse el recipiente con las manos descubiertas, puesto que las huellas digitales modifican su masa. Una muestra siempre debe estar a la temperatura ambiente antes de pesarla, para evitar los errores causados por las corrientes de convección del aire. Para enfriar una muestra secada en un horno, generalmente se requiere que permanezca media hora en un desecador a la temperatura ambiente. El platillo de la balanza debe estar en posición de bloqueo cuando en él se coloca una carga, y en posición de semibloqueo cuando se hacen los ajustes de pesada. De esta forma se protegen las cuchillas (Fig. 2-3) contra el desgaste causado por esfuerzos bruscos. Las puertas de vidrio de la balanza analítica deben estar cerradas durante las operaciones de lectura, a fin de evitar oscilaciones producidas por las corrientes de aire. Las balanzas abiertas que se cargan por arriba deben estar provistas de una protección eficaz alrededor del platillo, para minimizar los efectos de dichas corrientes. Las balanzas sensibles se montan frecuentemente sobre una base pesada (como una plancha de mármol) para reducir los efectos de las vibraciones sobre las lecturas. Una balanza se nivela mediante los soportes ajustables, y haciendo uso del nivel de burbuja.

Balanza Electrónica†

El instrumento de la Fig. 2-1 es una **balanza mecánica**, aunque tenga una luz eléctrica para iluminar la escala de lecturas. La pesada se realiza retirando pesas incorporadas, en cantidad equivalente al peso del cuerpo por pesar. La cruz se vuelve a una posición cercana a la original, y la desviación residual se lee en una escala iluminada.

La **balanza electrónica**, que reemplaza rápidamente a la balanza mecánica, no tiene pesas incorporadas. En ella se utiliza una acción electromagnética para volver la cruz a su posición original. La corriente eléctrica necesaria para generar dicha acción es proporcional a la masa del objeto que se pesa.

El principio se entiende mejor observando el sistema electromagnético de la Fig. 2-4. Cuando se coloca una masa sobre el platillo, el detector de equilibrio capta el desplazamiento y envía una señal de error al circuito, que produce la corriente correctiva. Al circular la corriente se crea un campo magnético en la bobina o solenoide fijos en la base del platillo de la balanza. El campo magnético del solenoide es atraído o repelido por el imán permanente situado bajo el platillo. A medida que la desviación disminuye, la señal de error del detector de equilibrio decrece. La corriente correctiva que se requiere para restablecer el sistema a su posición original es proporcional a la masa del objeto colocado sobre la balanza. El instrumento está calibrado o graduado para permitir la toma de lecturas en unidades de masa.

† R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **54**, 973A (1982); B. B. Johnson y J. D. Wells, *J. Chem. Ed.*, **63**, 86 (1986).

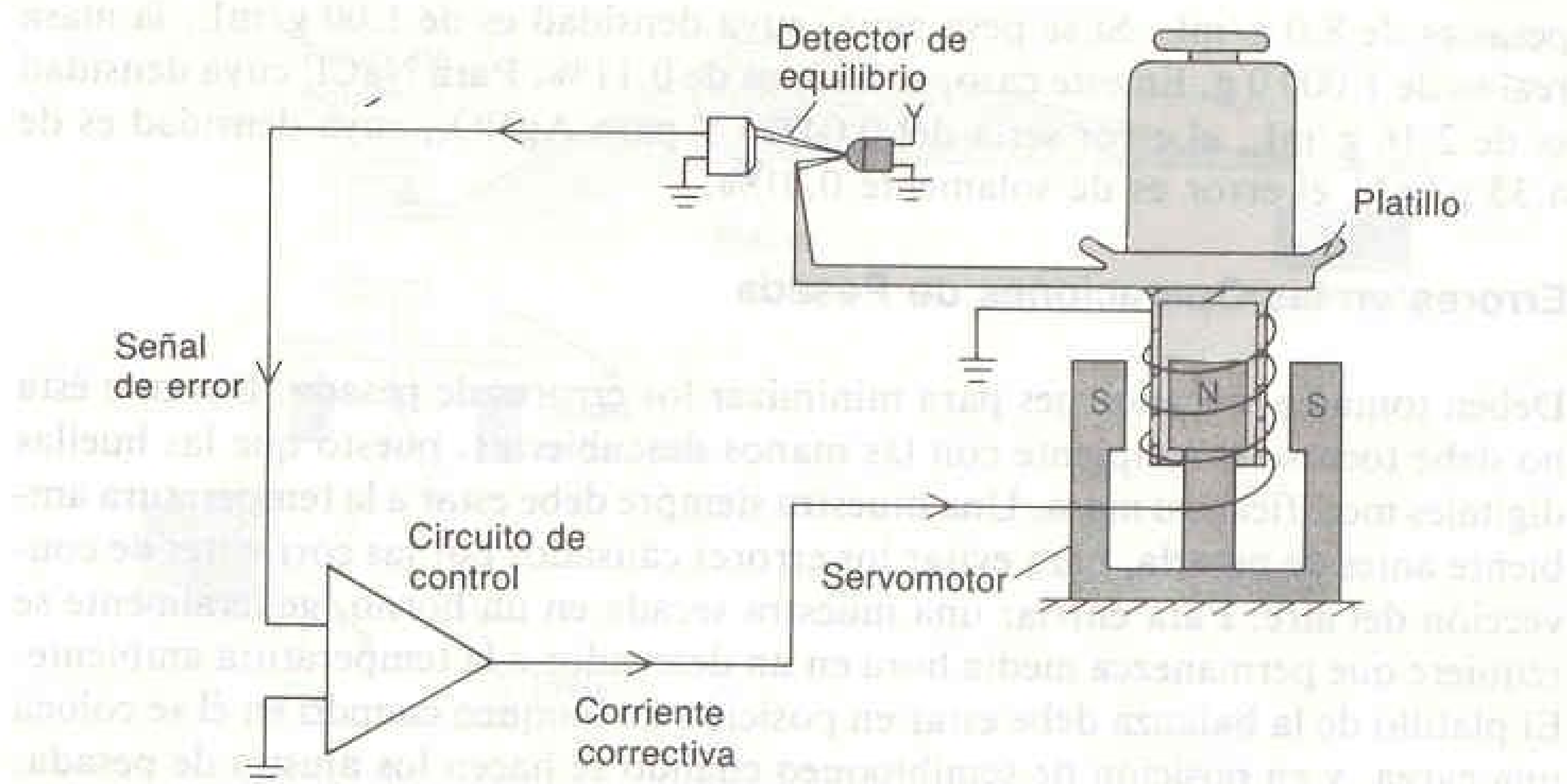


Figura 2-4
Principio de un servosistema electromagnético. [R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 54, 973A (1982).]

Un tipo común de balanza electrónica de carga por arriba (también llamada *granataria*) se presenta en sección transversal en la Fig. 2-5. Su característica más notable es la ausencia de la cruz y las cuchillas propias de la balanza mecánica (Fig. 2-3). El platillo se encuentra firmemente fijo a un sistema con forma de paralelogramo rígido, que sujeta la carga. Todo el sistema se flexiona cuando se coloca una masa en el platillo. El acoplador transmite el movimiento a la cruz, situada en el centro. Un detector de equilibrio y un servomotor semejante al de la Fig. 2-4 restituyen el sistema a su posición original mediante la aplicación de una corriente eléctrica. La señal de salida del detector de equilibrio acciona el servomotor. Cuando el detector capta que se restableció la posición original, el motor suspende su acción correctiva.

La balanza electrónica tiene errores potenciales que no se observan en las balanzas mecánicas. Por ejemplo, pueden producirse errores al pesar materiales magnéticos. Es posible comprobar la existencia de este factor moviendo el objeto magnético cerca del platillo vacío y observando si hay fluctuaciones en la lectura de cero. No debe penetrar polvo en el espacio situado entre la bobina y el imán permanente del servomotor.

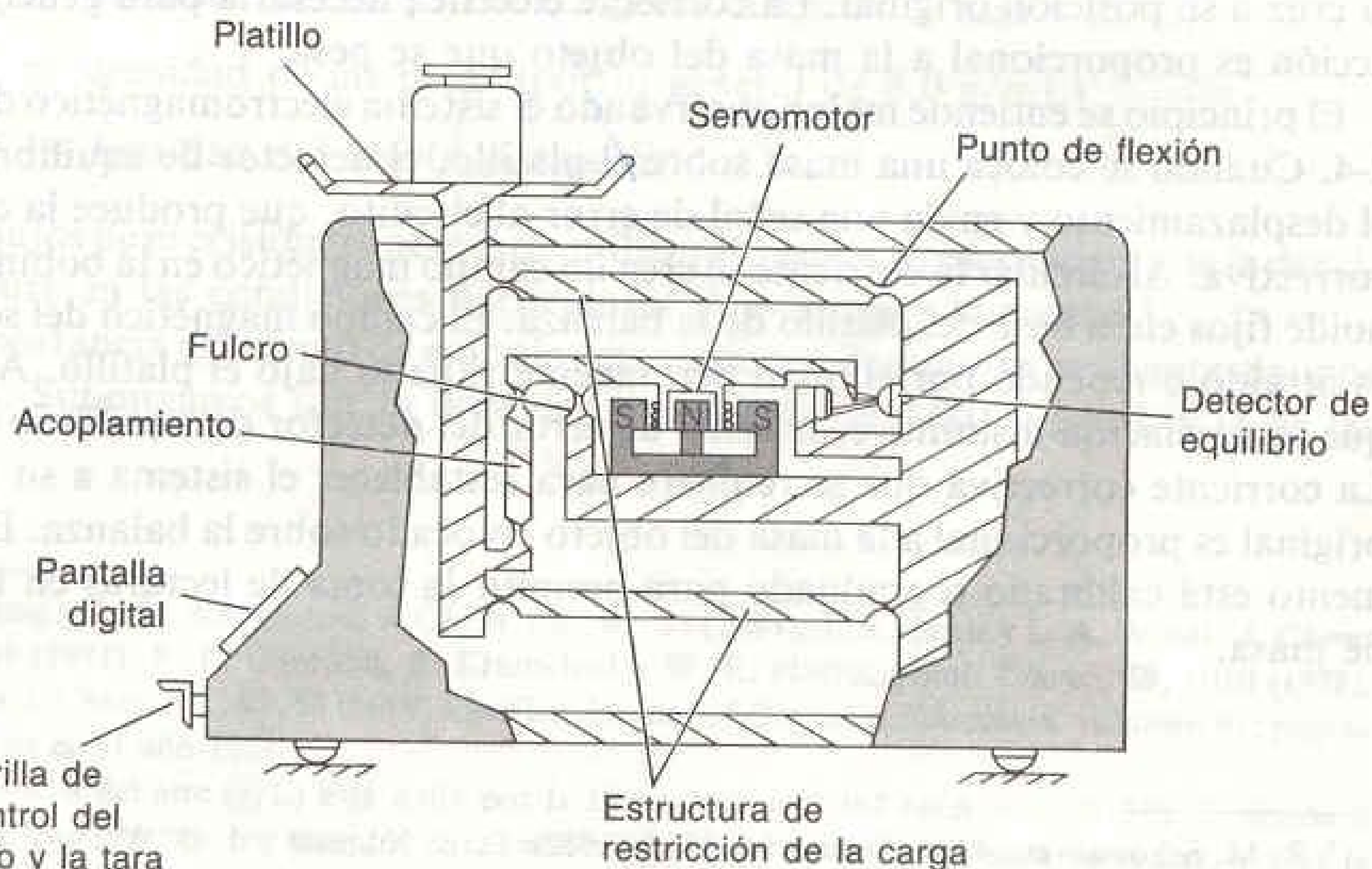


Figura 2-5
Vista en sección transversal de una balanza electrónica. [R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, 54, 973A (1982).]

Quizá la limitación más importante de las balanzas electrónicas radica en el hecho de que la calibración se realiza con masas patrón en la fábrica, donde la fuerza de la gravedad es diferente de la que existe en el laboratorio donde se utilizará el instrumento. La aceleración de la gravedad varía en un intervalo aproximado de 0.1% entre diferentes sitios de Estados Unidos. En consecuencia, es primordial calibrar la balanza con una masa patrón en el laboratorio donde se emplee. En las pesadas subsecuentes, la corrección por empuje aerostático se efectúa con la ecuación 2-2, donde d_w es la densidad de la masa patrón. Para la calibración, el fabricante utiliza una masa patrón con $d = 8.0$ g/mL. Las tolerancias de las masas patrón que pueden utilizarse para calibrar balanzas se presentan en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1
Tolerancias de las pesas para balanzas de laboratorio

	Clase		
Designación	S	S-1	P
Gramos			
200	0.50	2.0	4.0
100	0.25	1.0	2.0
50	0.12	0.60	1.2
30	0.074	0.45	0.90
20	0.074	0.35	0.70
10	0.074	0.25	0.50
5	0.054	0.18	0.36
3	0.054	0.15	0.30
2	0.054	0.13	0.26
1	0.054	0.10	0.20
Miligramos			
500	0.025	0.080	0.16
300	0.025	0.070	0.14
200	0.025	0.060	0.12
100	0.025	0.050	0.10
50	0.014	0.042	0.085
30	0.014	0.038	0.075
20	0.014	0.035	0.070
10	0.014	0.030	0.060
5	0.014	0.028	0.055
3	0.014	0.026	0.052
2	0.014	0.025	0.050
1	0.014	0.025	0.050

Nota: Todas las tolerancias están en miligramos.

2-3 BURETAS

Una **bureta** es un tubo de vidrio con graduación que permite medir el volumen de líquido vertido por él. Esto se realiza leyendo el nivel antes y después de vertir líquido. La bureta típica que se muestra en la Fig. 2-6a tiene llave de teflón. Una tapa superior holgadamente adaptada evita la entrada de polvo y vapores. Se garantiza que las buretas de Clase A satisfacen las tolerancias de la Tabla 2-2.

Tabla 2-2
Tolerancias de las buretas Clase A

Capacidad (mL)	Graduación mínima (mL)	Tolerancia (mL)
5	0.01	±0.01
10	0.05 *o* 0.02	±0.02
25	0.1	±0.03
50	0.1	±0.05
100	0.2	±0.10

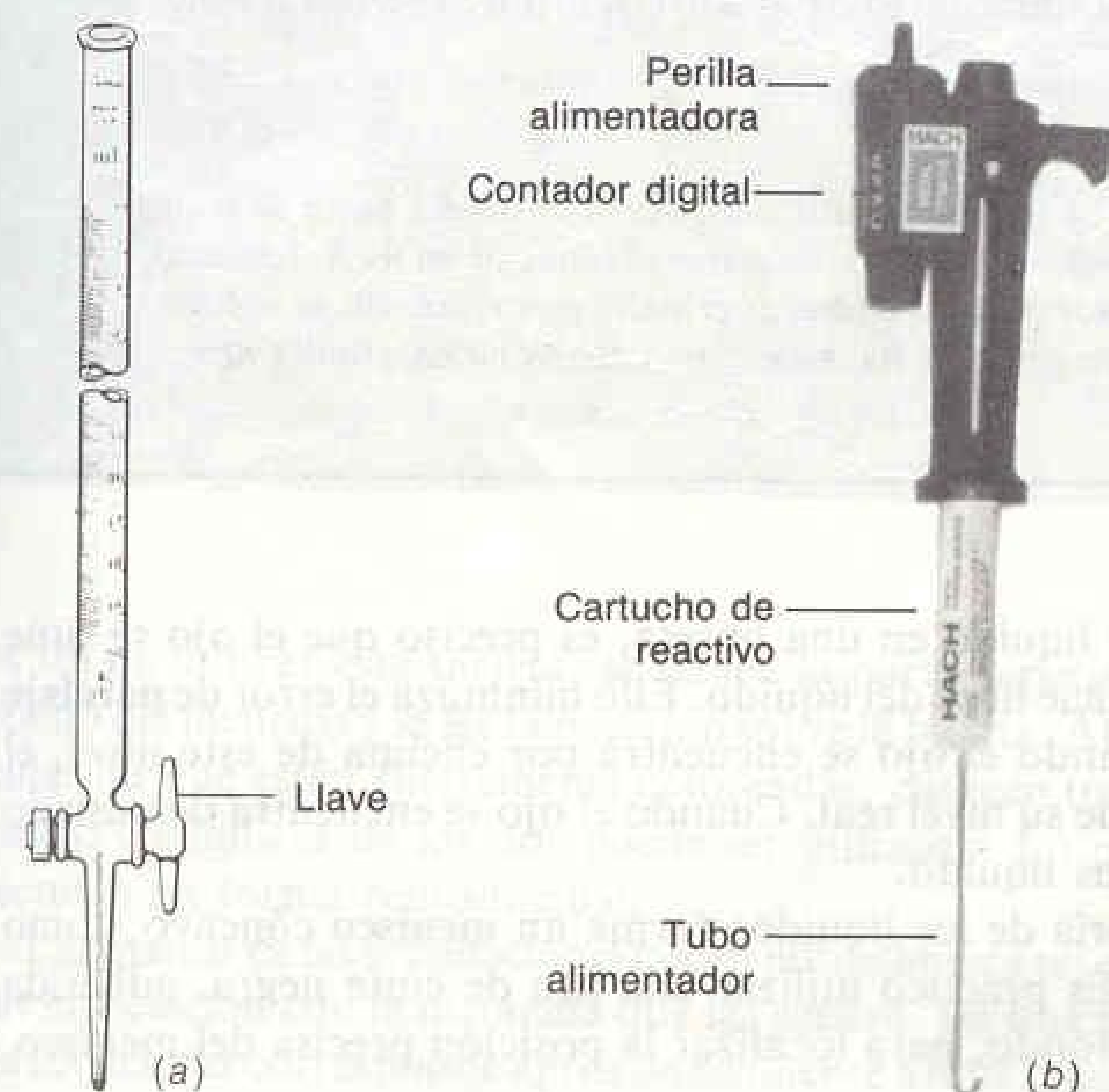
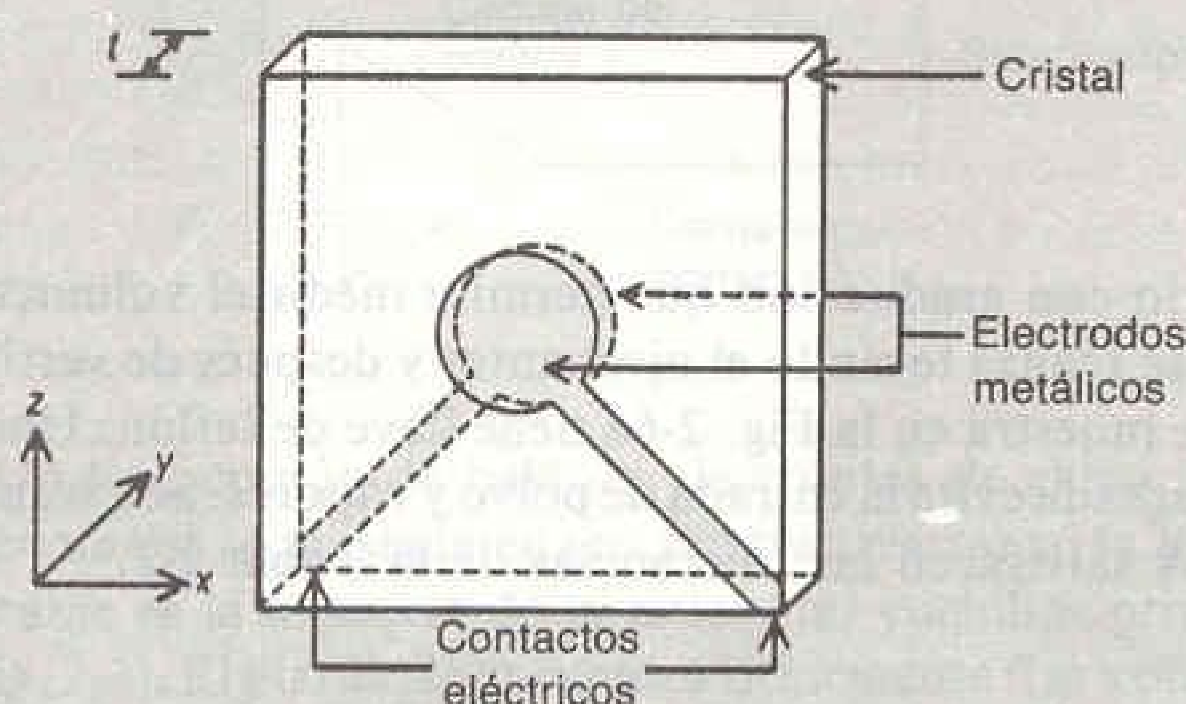


Figura 2-6
(a) Bureta de vidrio. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.] (b) Titulador digital con cartucho de plástico que contiene solución de reactivo. [Cortesía de Hach Co., Loveland, Co.]

Recuadro 2-1 DETECTORES DE CRISTAL PIEZOELÉCTRICO

Uno de los detectores más sensibles a los cambios de masa es un cristal de cuarzo vibratorio.† Cuando se aplica presión al cristal, se produce una tensión o diferencia de potencial eléctrico entre algunas de sus caras. Ello se denomina *efecto piezoeléctrico*. Recíprocamente, una diferencia de potencial aplicada al cristal produce una deformación en él. Un reloj de pulsera y una microcomputadora utilizan una tensión sinusoidal para impartir a un cristal de cuarzo oscilaciones definidas con precisión, y cuyo periodo se utiliza como cronómetro en estos equipos.



Tasa de variación de la frecuencia de un oscilador de cuarzo con revestimiento de polibutadieno, cuando se expone a un flujo de aire de 1 L/min, que contiene ozono. [Datos provenientes de H.M. Fog y B. Rietz, *Anal. Chem.*, 57, 2634 (1985)]

Cuando una capa delgada con masa m se deposita sobre un área A de la superficie del cuarzo, la frecuencia de oscilación, F, disminuye en una cantidad

$$\Delta F = 2.3 \times 10^{-10} F^2 \frac{m}{A}$$

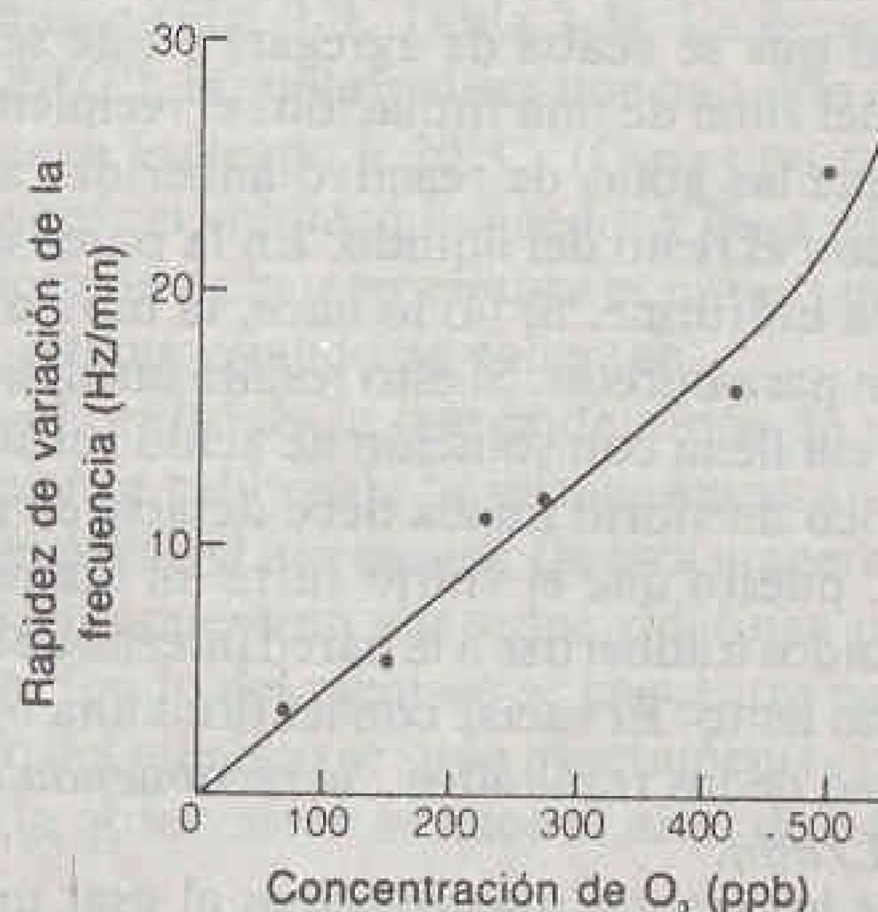
donde ΔF y F se expresan en hertz, m en gramos y A en m^2. Un cristal para 10 MHz recubierto en 1 cm^2 de su superficie con 1 μg de material, cambia su frecuencia de vibración en $\Delta F = 230$ Hz, lo que es perfectamente medible.

† J. Hlavay y G. G. Guilbault, *Anal. Chem.*, **49**, 1890 (1977). La formación artificial de estos cristales a partir de solución acuosa sobrecalentada (lo cual se denomina síntesis *hidrotérmica*) se describe de manera fascinante en R. A. Laudise, *Chem. Eng. News*, 28 sep. 1987, pág. 30. En otro sensible detector químico a base de cristales piezoeléctricos se utilizan *ondas acústicas de superficie*. Puede consultarse más sobre este tema en D.S. Ballantine, Jr. y H. Wohltjen, *Anal. Chem.*, **61**, 704A (1989).

Cuando se lee la altura del líquido en una bureta, es preciso que el ojo se sitúe al mismo nivel que la superficie libre del líquido. Ello minimiza el error de **paralaje** en la lectura del nivel. Cuando el ojo se encuentra por encima de este nivel, el líquido parece estar arriba de su nivel real. Cuando el ojo se encuentra demasiado bajo, parece que hay menos líquido.

La superficie de la mayoría de los líquidos forma un **menisco** cóncavo, como se muestra en la Fig. 2-7. Es práctico utilizar una tira de cinta negra, adherida a una tarjeta blanca como fondo, para localizar la posición precisa del menisco.

Un cristal piezoeléctrico recubierto con una sustancia higroscópica fue enviado al planeta Marte en la sonda espacial Viking para medir la concentración de vapor de agua en la atmósfera marciana. Otra aplicación de los detectores piezoeléctricos es la medición del nivel de ozono (O_3) en el aire alrededor de las soldadoras de arco. Un exceso de ozono en un recinto de trabajo mal ventilado constituye un peligro para la salud. A fin de detectar el ozono, un cristal de cuarzo se recubre con polibutadieno, que reacciona irreversiblemente con el O_3, incrementando la masa del recubrimiento. Sobre el cristal se hace pasar aire que contiene ozono, y la frecuencia de vibración decrece a velocidad constante a medida que ocurre la reacción. La siguiente figura indica que cuanto mayor sea la cantidad de ozono en la atmósfera, tanto mayor será el cambio en la frecuencia de oscilación. Tal dispositivo se ha utilizado como sensor en el Instituto Danés de Soldadura.



Los *anticuerpos* son proteínas producidas por los organismos las cuales se unen a moléculas y células extrañas y las marcan para su destrucción. Son uno de los medios defensivos primarios por los cuales los seres vivos se protegen de las infecciones. La molécula o célula unida por un anticuerpo se denomina *antígeno*. Debido a que une químicamente anticuerpos a un dispositivo piezoeléctrico, el cristal de cuarzo es un detector sensible para antígenos biológicos como enzimas (proteínas que catalizan reacciones bioquímicas) e incluso microorganismos enteros.[†]

[†] R. C. Ebersole y M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8623 (1988); S. Borman, *Anal. Chem.*, **59**, 1161A (1987); H. Muramatsu. K. Kajiwara, E. Tamiya e I. Karube, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 257 (1986).

A fin de utilizar esta tarjeta, se alinea la parte superior de la cinta negra con el fondo del menisco y se lee la posición sobre la bureta. Algunas soluciones, en particular las que están fuertemente coloreadas, parecen tener dos meniscos. En tales casos, cualquiera de los dos puede ser utilizado. Lo que importa es realizar las lecturas en forma reproducible.

Las marcas de las graduaciones tienen normalmente un espersor que *no* es despreciable en relación con la distancia que las separa. En una bureta de 50 mL, el grueso de las marcas corresponde aproximadamente a 0.02 mL. Para utilizar con la mayor

Sugerencias para leer una bureta:
1. Leer por el fondo del menisco cóncavo.
2. Evitar la paralaje.
3. Tomar en cuenta el espesor de las marcas.

Figura 2-7
Parte de una bureta que indica el nivel del menisco en 9.68 mL. Siempre debe estimarse la lectura de cualquier escala hasta un décimo de la menor división. Esto corresponde a 0.01 mL para la bureta de la figura.

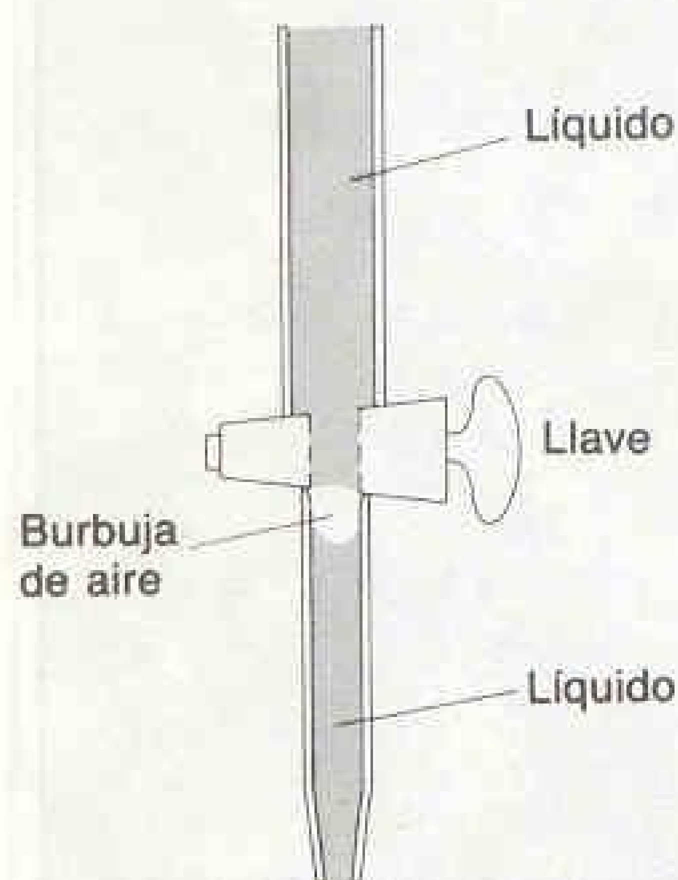


Figura 2-8
La burbuja de aire que frecuentemente queda atrapada bajo la llave de la bureta debe ser expulsada antes de utilizar el instrumento.

Es buena práctica lavar con solución nueva cualquier utensilio de vidrio.

exactitud posible una bureta, es necesario seleccionar la parte de una marca que se toma como cero. Por ejemplo, se considera que el nivel del líquido se encuentra en la marca cuando el fondo del menisco coincide con la *parte superior* de la marca. Cuando el fondo del menisco coincide con la *parte inferior* de la marca, la lectura es 0.02 mL mayor.

En la vecindad del punto final de una titulación o valoración, es necesario vertir con la bureta menos de una gota a la vez. Ello permite la localización más precisa del punto final puesto que el volumen de una gota es aproximadamente de 0.05 mL (en una bureta de 50 mL). A fin de vertir una fracción de gota, se abre con cuidado la llave hasta que una fracción de gota penda de la punta de la bureta. (También puede vertirse una fracción de gota haciendo girar rápidamente la llave, pasando por la posición de apertura.) Entonces se hace que la punta de la bureta toque la pared interna del recipiente de vidrio, para transferir el líquido a dicha pared. El recipiente se inclina con cuidado después para que el líquido que contiene arrastre al que se acaba de agregar, y éste se mezcle con el resto del contenido.

Cerca del final de una titulación, el recipiente debe inclinarse y hacerse girar de manera que las gotas de reactivo adheridas a la pared y que no reaccionaron se mezclen con el resto del líquido. En la pared de la bureta, el líquido debe escurrir de manera uniforme. Si no lo hace, la bureta debe limpiarse con detergente y un escobillón para buretas. Si esto resulta insuficiente, hay que dejar durante un tiempo la bureta llena con solución de ácido sulfúrico y peroxidisulfato.† El material volumétrico de vidrio nunca debe dejarse en contacto con soluciones detergentes alcalinas, puesto que el vidrio sufre un ataque lento por las bases. La tendencia de los líquidos a adherirse a la pared interna de una bureta puede reducirse mediante un vaciado lento. El vaciar con lentitud una bureta también contribuye a la reproducibilidad de los resultados. *Se recomienda que la rapidez de vaciado no exceda de 20 mL/min.*

Uno de los errores más comunes al usar una bureta consiste en no expulsar la burbuja de aire que se forma con frecuencia bajo la llave (Fig. 2-8). Cuando tal burbuja se encuentra presente al inicio de una titulación o valoración, puede escapar mientras se vierte reactivo y provocar un error en la lectura del volumen de líquido vertido de la bureta. Suele ser posible expulsar la burbuja abriendo completamente la llave durante uno o dos segundos. A veces, una burbuja muy adherente puede eliminarse agitando la bureta con cuidado mientras se vacía el líquido en un sumidero.

Cuando se llena una bureta con una solución nueva, es recomendable enjuagarla varias veces con esa solución, eliminando cada enjuague. No se requiere llenar por completo la bureta con la solución de lavado. Simplemente se inclina el aparato de manera que toda la superficie interna entre en contacto con un pequeño volumen del líquido. La misma técnica de lavado o enjuague puede aplicarse a cualquier recipiente (como una cubeta de espectrofotómetro o una pipeta) que debe utilizarse de nuevo sin que se tenga la oportunidad de secarlo.

† La solución para limpiar se prepara disolviendo 36 g de peroxidisulfato de amonio, $(NH_4)_2S_2O_8$, en 2.2 L (un frasco de "un galón") de ácido sulfúrico al 98%. Para mantener la capacidad oxidante de la solución, si se considera necesario cada cierto número de semanas se añade más peroxidisulfato. Esta mezcla es un oxidante muy potente que ataca tanto a ropa y personas como la suciedad y la grasa. Es preciso guardarla y utilizarla dentro de una vitrina de extracción (campana). La solución de limpieza a base de peroxidisulfato reemplaza al ácido crómico, el cual es carcinógeno. [H. M. Stahr, W. Hyde y L. Sigler, *Anal. Chem.*, **54**, 1456A (1982).]

El titulador digital de la Fig. 2-6b es portátil y más fácil de emplear, pero también es menos exacto que la usual bureta de vidrio de la Fig. 2-6a. El titulador digital es especialmente útil para realizar mediciones en el campo, en el mismo lugar donde se colectan las muestras. El contador indica cuánto reactivo del cartucho desechable se ha consumido por rotación de la perilla alimentadora. Existen en el mercado reactivos preempacados, y también es posible que el usuario llene cartuchos vacíos con su propia solución. La exactitud, de 1%, es unas 10 veces menor que la de una bureta de vidrio, pero muchas operaciones de control de calidad o en el campo no requieren exactitudes mayores.

En la Secc. 9-3 se describe un método en el que se utiliza una jeringa para vertir una *masa* conocida de reactivo, en vez de una bureta para vertir un volumen conocido.

2-4 MATRACES VOLUMÉTRICOS

Un **matraz volumétrico** se calibra o gradúa para que contenga un volumen definido de agua a 20°C cuando el fondo del menisco se ajusta en el centro de la marca de aforo, situada en el cuello del frasco (Fig. 2-9, Tabla 2-3). La mayoría de los matraces llevan la indicación "TC 20°C", la cual significa que han sido calibrados para contener (*to contain*) el volumen indicado a 20°C. (Otro tipo de material volumétrico puede calibrarse para vertir el volumen indicado, y lleva entonces las letras "TD", de *to deliver.*) La indicación de la temperatura es importante porque tanto el líquido como el vidrio se dilatan cuando se calientan.

Para ajustar el nivel del líquido al *centro* de la marca de aforo de un matraz volumétrico (o de una pipeta, la cual se calibra de la misma manera), la marca se observa desde arriba o desde abajo del nivel que ocupa. De esta manera, el frente y la parte posterior de la marca no se encuentran alineados y definen una elipse. Se hace escurrir líquido hasta que el fondo del menisco se encuentre en el *centro* de la elipse (Fig. 2-10). Así, el fondo del menisco se sitúa exactamente en el centro de la marca de calibración cuando la observación se hace al nivel de esta última.

La dilatación térmica del agua y el vidrio se analiza en la Secc. 25-1.

Si bien el vidrio se dilata al ser calentado, la moderna cristalería de laboratorio hecha de vidrio Pyrex o algún otro de baja dilatación puede secarse sin riesgo en un horno a un mínimo de 320°C. [D. R. Burfield y G. Hefter, *J. Chem. Ed.*, **64**, 1054 (1987).] Normalmente el vidrio se seca a una temperatura entre 110 y 150°C, y raras veces se justifica hacerlo a una mayor.

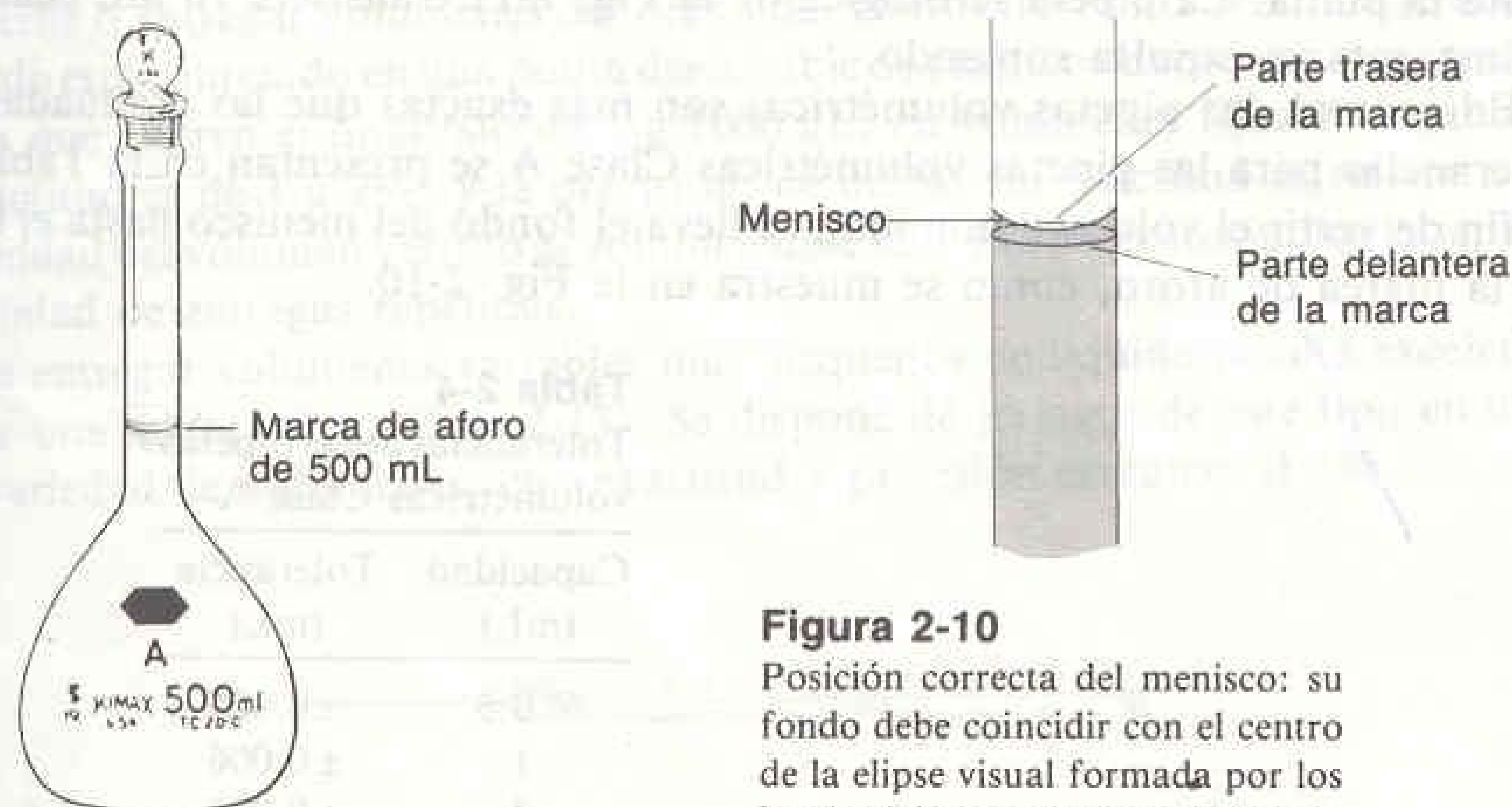


Figura 2-9
Matraz volumétrico de 500 mL. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

Figura 2-10
Posición correcta del menisco: su fondo debe coincidir con el centro de la elipse visual formada por los bordes delantero y trasero de la marca de aforo cuando se mira por arriba o abajo del nivel de la marca. Los matraces volumétricos y las pipetas se calibran o aforan en esta posición.

Tabla 2-3
Tolerancias de los matraces volumétricos Clase A

Capacidad (mL)	Tolerancia (mL)
1	±0.02
2	±0.02
5	±0.02
10	±0.02
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08
200	±0.10
250	±0.12
500	±0.20
1000	±0.30
2000	±0.50

Un matraz volumétrico sirve para preparar una solución de volumen conocido. Habitualmente, el reactivo se pesa en el matraz volumétrico, se disuelve y se diluye hasta la marca de aforo. De esta forma se conocen tanto la masa de reactivo como el volumen final de solución. El sólido debe disolverse primero en una cantidad de solvente *menor* que la capacidad nominal del matraz. Entonces se añade más solvente y la solución se homogeniza de nuevo. El ajuste final hasta la marca de aforo debe realizarse una vez que se tiene el mayor volumen posible de solución homogenizada en el matraz. Ello reduce al mínimo el cambio de volumen al mezclar un líquido puro con una solución contenida en el matraz. Con el fin de tener un mejor control, las últimas gotas de líquido deben añadirse con una pipeta y *no* con un frasco lavador o *pizeta*. Después de ajustar la solución a su volumen final se coloca el tapón, y manteniendo éste firmemente en su lugar se invierte el matraz por lo menos 20 veces, con objeto de asegurar una perfecta homogenización.

2-5 PIPETAS Y JERINGAS

No debe expulsarse la última gota de una pipeta mediante soplo.

Las **pipetas** se utilizan para vertir volúmenes conocidos de líquido. En la Fig. 2-11 se presentan cuatro modelos comunes. La pipeta volumétrica o aforada, que es la más exacta, se calibra o gradúa para transferir un volumen invariable. La última gota de líquido no escurre fuera de la pipeta, y debe dejarse en ésta. *No se le debe expulsar soplando*. La pipeta graduada se calibra para vertir un volumen variable que corresponde a la diferencia entre los volúmenes leídos antes y después de la entrega. Por ejemplo, la pipeta graduada de la Fig. 2-11 puede utilizarse para entregar un volumen de 5.6 mL, iniciando la transferencia en la marca que corresponde a 1 mL y terminándola en la de 6.6 mL. La pipeta de Ostwald-Folin es semejante a una pipeta volumétrica, con la diferencia de que la última gota *debe* expulsarse soplando. Cuando hay duda de si la pipeta debe usarse soplando o no, es preciso consultar el catálogo del fabricante. Las pipetas serológicas tienen graduaciones hasta la punta. La pipeta serológica de la Fig. 2-11 transfiere 10 mL cuando la última gota se expulsa soplando.

En general, las pipetas volumétricas son más exactas que las graduadas. Las tolerancias para las pipetas volumétricas Clase A se presentan en la Tabla 2-4. A fin de vertir el volumen nominal, se lleva el fondo del menisco hasta el centro de la marca de aforo, como se muestra en la Fig. 2-10.

Figura 2-11
Algunas pipetas comunes. (a) Volumétrica o aforada, (b) graduada (de Mohr), (c) de Ostwald-Folin (la última gota se expulsa soplando), (d) serológica (la última gota se expulsa soplando). [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

Tabla 2-4
Tolerancias de las pipetas volumétricas Clase A

Capacidad (mL)	Tolerancia (mL)
0.5	±0.006
1	±0.006
2	±0.006
3	±0.01
4	±0.01
5	±0.01
10	±0.02
15	±0.03
20	±0.03
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08

Uso de una Pipeta Volumétrica

Mediante una pera de goma se aspira líquido hasta un nivel situado por encima de la marca de aforo; *no debe aspirarse con la boca.* Se coloca rápidamente el dedo índice sobre el extremo superior de la pipeta en el lugar de la pera. En ese momento, el nivel del líquido debe estar todavía por arriba de la marca. Cuando se retira la pera, si se oprime la pipeta contra el fondo del recipiente se evita la descarga del líquido mientras se coloca el dedo en el extremo de la pera.[+] Con un trozo de papel absorbente (tisú) limpio se quita el exceso de líquido adherido a la pared externa de la pipeta. *Se pone en contacto la punta de ésta con la pared interna de un vaso de precipitados,* y se vierte el líquido hasta que el fondo del menisco se encuentre en el centro de la marca de aforo. La pipeta debe tocar el vaso durante el vaciado, de modo que no quede líquido pendiente de la punta cuando el menisco alcance la marca. Todo el líquido que salga de la pipeta pasará a la pared interna del vaso de precipitados. Luego se lleva la pipeta al recipiente deseado y se vierte su contenido *mientras la punta se mantiene en contacto con la pared interna de la vasija.* Cuando termina el vaciado de la pipeta, ésta se mantiene en contacto con la pared algunos segundos más para asegurarse de que haya salido todo el contenido. *La última gota no debe expulsarse soplando.* Hay que colocar la pipeta en posición aproximadamente vertical a fin de estar seguro de que se vierta la cantidad correcta de líquido. Cuando termina de utilizarse una pipeta, debe enjuagarse con agua destilada o remojarse en un recipiente lavador hasta que quede limpia. Nunca debe permitirse que las soluciones se sequen en el interior de las pipetas, pues luego resulta muy difícil eliminar los depósitos.

Figura 2-12
Micropipeta de Eppendorf de volumen fijo. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

Entrega de Volúmenes Pequeños

Las micropipetas de plástico, como la que se muestra en la Fig. 2-12, se utilizan para vertir o entregar volúmenes del orden del microlitro (1 μL = 10^{-6} L). Todo el líquido está contenido en una punta desechable de plástico. Existen en el mercado pipetas que cubren el intervalo de 1 a 1000 μL, en volúmenes fijos o variables. La exactitud es de 1 a 2%, y la precisión, de 0.5%. La exactitud se refiere a la proximidad del volumen vertido al volumen deseado, y la precisión indica la reproducibilidad de entregas repetidas.

Para entregar volúmenes variables muy pequeños de líquido resulta excelente utilizar una **microjeringa** (Fig. 2-13). Se dispone de jeringas de este tipo en una gran variedad de volúmenes, con exactitud y precisión cercanas al 1%.

Para lograr una máxima exactitud, un operador individual puede calibrar una pipeta individual como lo describen B. Kratochvil y N. Motkosky, *Anal. Chem.*, **59**, 1064 (1987).

La composición del recipiente (vidrio, plástico, acero, etc.) es importante cuando se manejan volúmenes pequeños. Incluso muy pocas impurezas tomadas de las paredes afectan significativamente la composición de 1 μL de solución.

Figura 2-13
Jeringa de Hamilton con capacidad total de 1 μL y divisiones a 0.01 μL. El cilindro es de vidrio, y la aguja, de acero inoxidable. En esta jeringa en particular, la totalidad de la muestra se encuentra en la aguja. En las jeringas de mayor capacidad, el líquido se aloja en el Cilindro. [Cortesia de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

[+] G. Deckey [*J. Chem. Ed.*, **57**, 526 (1980)] describe una forma de utilizar una pera de goma y una punta de pipeta Eppendorf para aspirar en una pipeta cuyo diámetro externo es más pequeño que el orificio de la pera de goma.

2-6 FILTRACIÓN

En el **análisis gravimétrico** se determina la masa de producto de una reacción a fin de conocer la cantidad de sustancia problema inicialmente presente. Los precipitados para el análisis gravimétrico se recogen por filtración, se lavan y luego se secan. Cuando no es necesario calcinar el precipitado, es preferible recogerlo en un embudo de filtración con vidrio sinterizado como el que se ve en la Fig. 2-14. Tal embudo tiene un disco de vidrio poroso que deja pasar el líquido pero detiene las partículas sólidas. En el análisis gravimétrico, el crisol filtrante se seca y pesa antes de recoger el precipitado. Después de que el producto se ha recogido y secado en el crisol, éste y su contenido se pesan juntos para conocer la masa del precipitado. El crisol filtrante suele emplearse con aspiración mediante una trompa de agua, como se observa en la Fig. 2-15. El líquido a partir del cual precipita o cristaliza una sustancia se llama **solución madre.** El líquido que atraviesa el filtro se denomina **filtrado.**

En algunas técnicas gravimétricas se requiere separar el precipitado y luego **calcinarlo** a temperatura elevada, a fin de transformarlo en un producto bien definido de composición conocida. Por ejemplo, el Fe^{3+} se precipita en la forma hidratada mal definida $Fe(OH)_3$, y se calcina para obtener Fe_2O_3 antes de pesarlo. Cuando hay que calcinar un precipitado gravimétrico, éste se recoge en un papel filtro *sin cenizas,* que deja poco residuo cuando se oxida a alta temperatura. El papel filtro se pliega dos veces, se le recorta una esquina y se coloca luego en un embudo cónico de vidrio (Fig. 2-16). El papel debe adaptarse firmemente y asentarse con un poco de agua destilada en la cavidad del filtro. Cuando se vierte líquido en el embudo, el vástago de éste debe quedar lleno de una vena ininterrumpida de líquido. El peso del líquido en dicho vástago contribuye a acelerar la filtración.

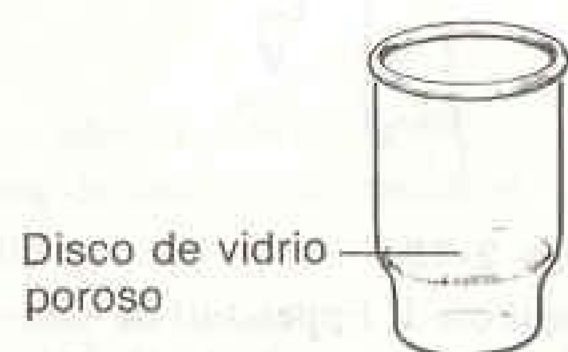


Figura 2-14
Crisol de Goch para filtración con disco de vidrio sinterizado. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

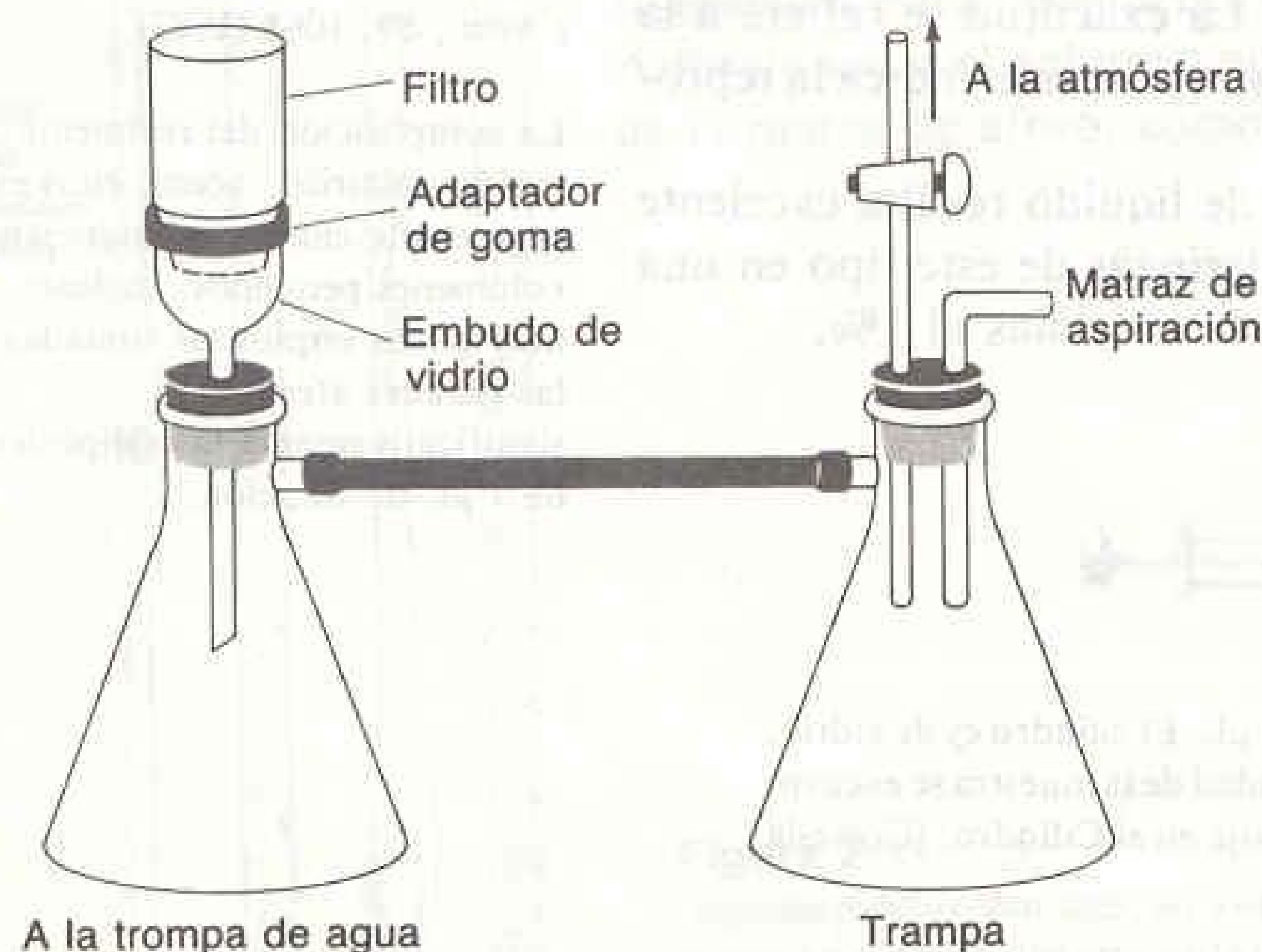


Figura 2-15
Dispositivo para filtración con un crisol de Goch. La función de la trampa es impedir el posible retorno de agua del grifo desde la trompa de agua hacia el frasco de aspiración (de Kitasato).

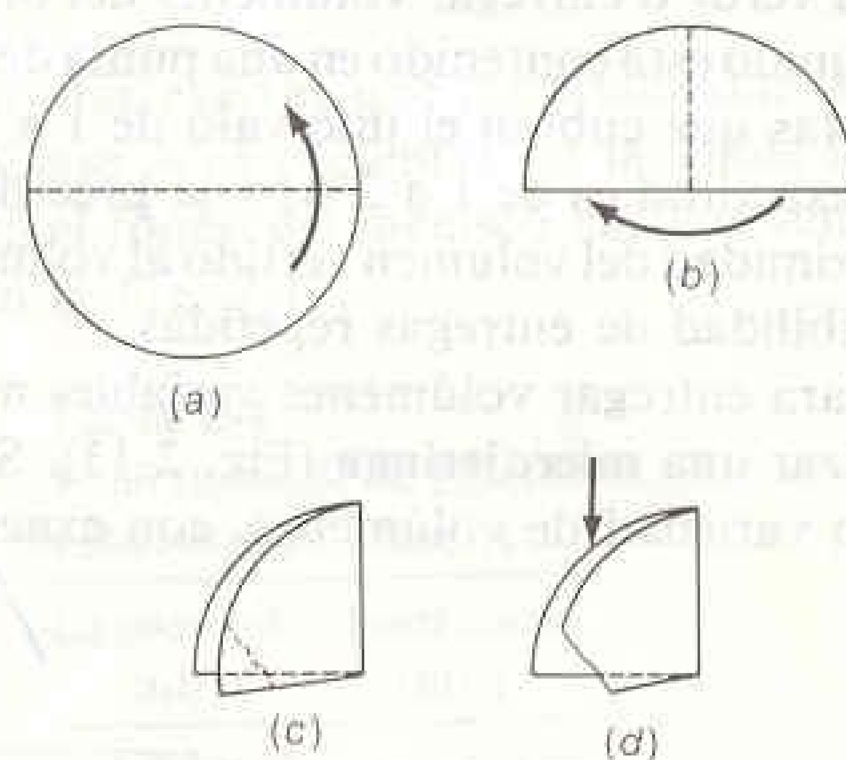


Figura 2-16
Forma en que se pliega el papel filtro para colocarlo en un embudo cónico. (a) Se dobla el papel por la mitad; (b) se dobla de nuevo por la mitad; (c) se le corta una esquina; (d) se abre del lado que no haya sido roto para introducirlo en el embudo.

En la Fig. 2-17 se muestra el procedimiento correcto para filtrar. El líquido que contiene el precipitado en suspensión se vierte en el filtro guiado por una varilla de vidrio. El uso de esta varilla evita salpicaduras y derrames en el exterior del vaso de precipitados. Las partículas que se adhieren en el vaso o la varilla pueden ser desalojadas con un **gendarme** o **varilla policía** (una barra de vidrio cuyo extremo se introduce en un trozo de goma acabado en forma de espátula) y transferidas con un pequeño chorro de líquido de un frasco lavador que contenga agua destilada o una solución de lavado apropiada. Las partículas que permanecen en el vaso pueden ser retiradas con un pequeño trozo de papel filtro humedecido, el cual se coloca en el filtro para calcinarlo con el resto del precipitado.

2-7 SECADO

Los reactivos y precipitados, así como el material de vidrio, pueden secarse fácilmente en una estufa u hornillo eléctricos cuya temperatura se mantiene aproximadamente a 110°C (ciertos reactivos o precipitados requieren otras temperaturas de secado). Cuando un crisol para filtración debe llevarse a peso constante antes del análisis gravimétrico, hay que secarlo durante una hora o más, y luego enfriarlo en un desecador. El crisol se pesa y se calienta de nuevo durante unos 30 minutos. Cuando dos pesadas sucesivas no difieren en más de 0.3 mg, se considera que el filtro ha sido secado y llevado a *peso constante*. El secado en estufa de los reactivos sólidos o de crisoles para filtración debe efectuarse utilizando un vaso de precipitados y un vidrio (o cubierta) de reloj (Fig. 2-18), a fin de evitar la caída de polvo en el reactivo.

El polvo es una fuente muy importante de contaminación en química analítica. Siempre que sea posible, es buena práctica tapar todos los recipientes colocados sobre la mesa de trabajo.

Después de que un reactivo o un crisol se han secado a temperatura elevada, se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente en un **desecador**, el cual es una cámara cerrada que contiene una sustancia secadora o **desecante**. La superficie de contacto entre la tapa y el cuerpo del desecador se engrasa, con el fin de tener un sellado hermético. Dos tipos comunes de desecadores se muestran en la Fig. 2-19. El desecante se coloca bajo un disco con perforaciones situado cerca del fondo

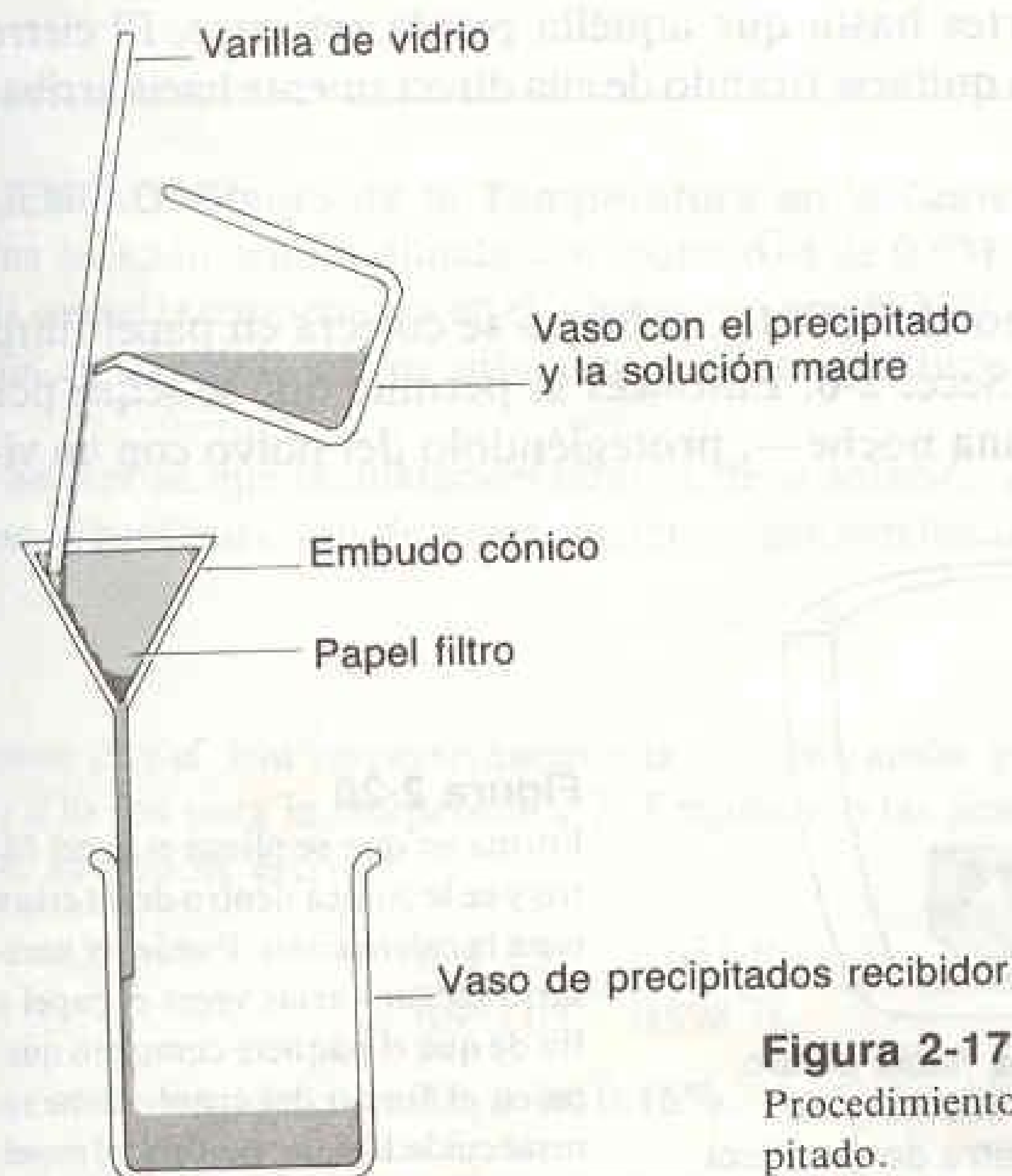


Figura 2-17
Procedimiento para filtrar un precipitado.

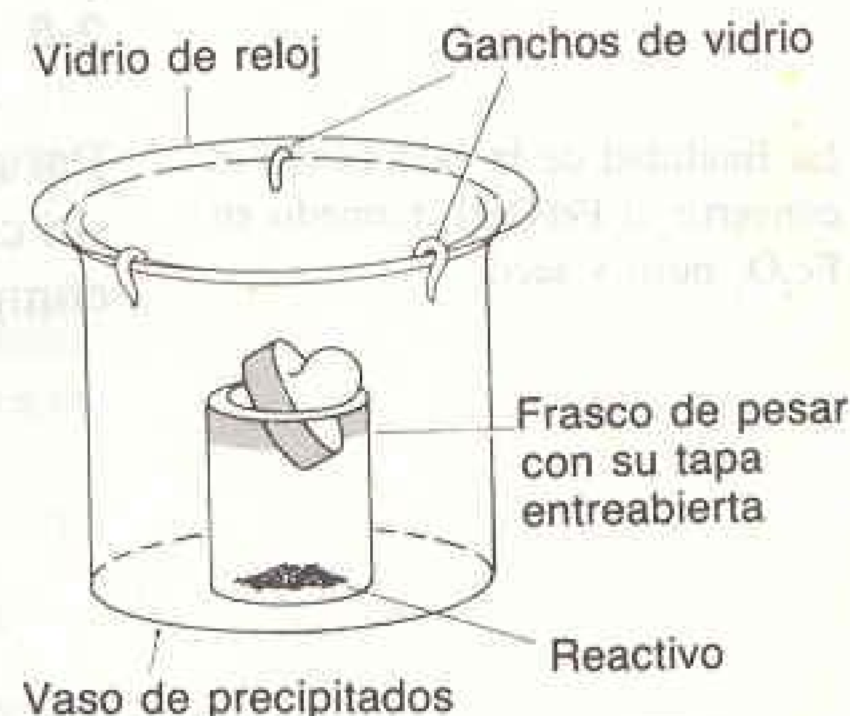


Figura 2-18
Forma de utilizar un vaso de precipitados y un vidrio de reloj para impedir la entrada de polvo a un reactivo durante su secado en una estufa.

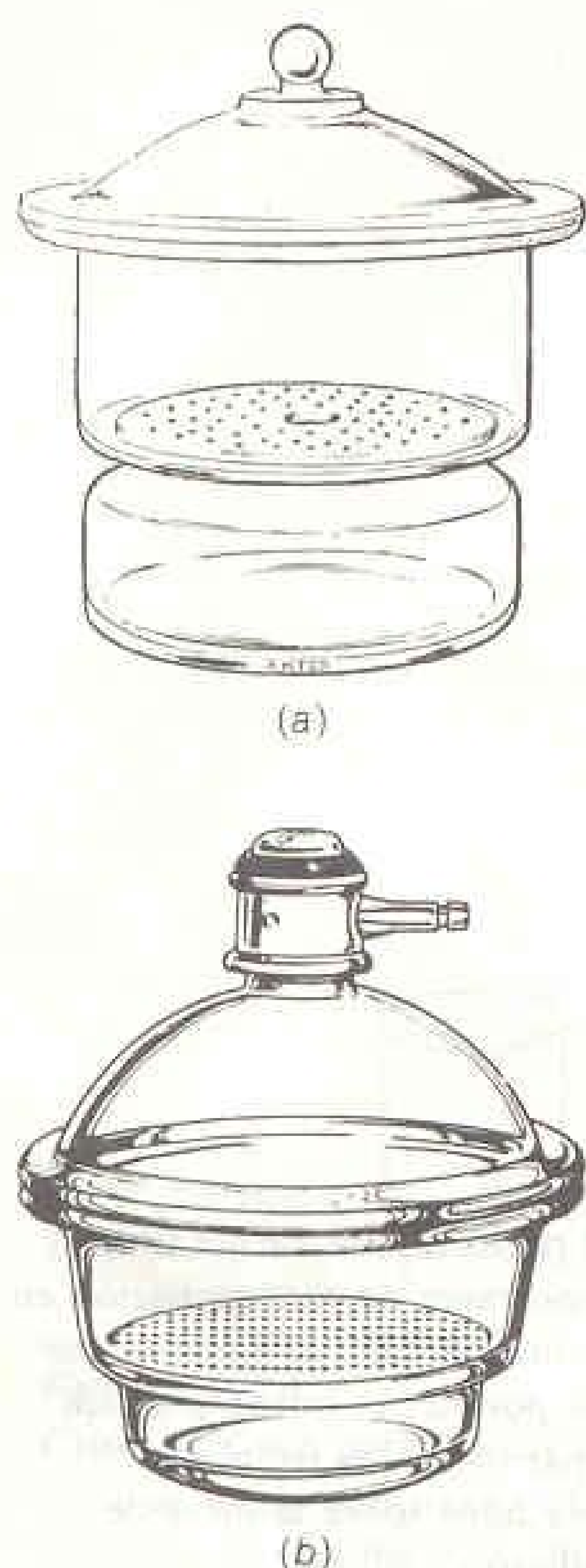


Figura 2-19
Desecadores. (a) Común. (b) De vacío. El aire se elimina por aspiración a través del conducto lateral situado en la parte superior, y luego se sella haciendo girar la junta que tiene dicho conducto. El secado a presión reducida es más eficaz. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

Tabla 2-5
Eficacia de algunos agentes desecadores o desecantes

Agente	Fórmula	Agua remanente en la atmósfera (μg H_2O/L)
Perclorato de magnesio anhidro	$Mg(ClO_4)_2$	0.2
Anhidrona	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 1\text{-}1.5H_2O$	1.5
Óxido de bario	BaO	2.8
Alúmina	Al_2O_3	2.9
Pentóxido de fósforo	P_4O_{10}	3.6
Perclorato de litio anhidro	$LiClO_4$	13
Cloruro de calcio (desecado a 127 °C)	$CaCl_2$	67
Sulfato de calcio (drierita)	$CaSO_4$	67
Gel de sílice	SiO_2	70
Ascarita	NaOH sobre asbestos	93
Hidróxido de sodio	NaOH	513
Perclorato de bario	$Ba(ClO_4)_2$	599
Óxido de calcio	CaO	656
Óxido de magnesio	MgO	753
Hidróxido de potasio	KOH	939

Nota: Se hizo pasar nitrógeno húmedo por cada desecante, y el agua remanente en el gas se condensó y pesó.

FUENTE: A.I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.* 3a. ed. (Nueva York: Wiley, 1961), pág. 178.

de la cámara. En la Tabla 2-5 se presenta información sobre la eficacia de distintos desecantes usuales. Además de los que ahí se mencionan, el ácido sulfúrico al 98% también es un desecante común y eficaz. Después de colocar un objeto caliente en un desecador, se deja la tapa entreabierta durante un minuto o dos hasta que el objeto se haya enfriado un poco. Ello evita que la tapa salte cuando el aire interior se dilata debido al calor del objeto. Antes de ser pesado, un objeto debe dejarse enfriar durante unos 30 minutos para alcanzar la temperatura del ambiente. La manera correcta de abrir un desecador consiste en hacer deslizar la tapa sobre la superficie que separa las dos partes hasta que aquélla pueda retirarse. El cierre con grasa impide que la tapa pueda quitarse tirando de ella directamente hacia arriba.

2-8 CALCINACIÓN

La finalidad de la calcinación es convertir el $Fe(OH)_3$ húmedo en Fe_2O_3 puro y seco.

Para calcinar un precipitado como el $Fe(OH)_3$, primero se colecta en papel filtro sin cenizas, como se indica en la Secc. 2-6. Entonces se permite que se seque por completo —de preferencia toda una noche—, protegiéndolo del polvo con un vi-

Figura 2-20
Forma en que se pliega el papel filtro y se le coloca dentro de un crisol para la calcinación. Puede ser necesario plegar varias veces el papel a fin de que el paquete completo quepa en el fondo del crisol. Debe tenerse cuidado de no perforar el papel.

drio de reloj. Con cuidado se retira el papel del embudo, se pliega como en la Fig. 2-20, y se transfiere a un crisol de porcelana que se ha llevado a peso constante por medio de varios ciclos de calentamiento, enfriamiento en un desecador, y medición del peso. Junto con el crisol se debe calentar, enfriar y pesar su tapa. El papel filtro y el precipitado se introducen en el crisol y se secan cuidadosamente con una llama pequeña, como se muestra en la Fig. 2-21. La llama debe dirigirse a la parte superior del crisol, que estará destapado. Es necesario evitar el chisporroteo. Una vez que el papel filtro está seco, se *calcina* incrementando la temperatura de la llama. En el caso de precipitados como $Fe(OH)_3$, el entorno del crisol debe contar con aire irrestricto, y es necesario evitar la reducción del producto por el carbón del papel filtro. La tapa del crisol se mantiene a la mano a fin de sofocar las llamas si el papel se inflama. Para manipular el crisol y su tapa se emplean pinzas, no las manos. Cualquier residuo de carbón que quede en el crisol o su tapa debe quemarse dirigiendo contra él la llama del mechero. La calcinación se completa calentando el fondo del crisol a la máxima temperatura de la llama (llama azul) durante 15 minutos.

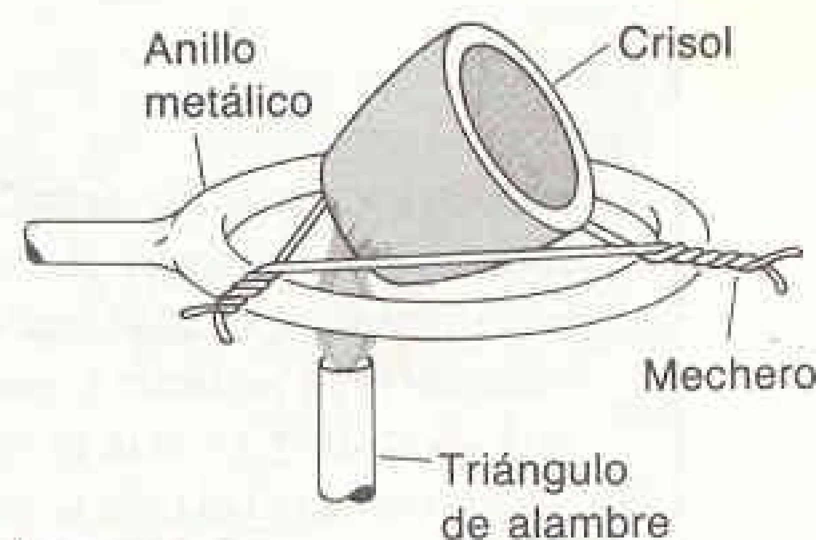


Figura 2-21
Colocación de un crisol sobre un mechero.

Después de la calcinación, el crisol y su tapa se enfrían brevemente al aire y después en un desecador durante 30 minutos. Junto con su contenido, se llevan a peso constante por medio de calentamientos repetidos.

2-9 CALIBRACIÓN DE VIDRIERIA VOLUMÉTRICA

Cuando se desea la máxima exactitud posible, es necesario calibrar la vidriería volumétrica que se emplea. Esto suele hacerse midiendo la masa de agua vertida por el recipiente o contenida en él, y utilizando la densidad de ese líquido para convertir masa en volumen. De esta forma es posible determinar, por ejemplo, que una pipeta en particular vierte 10.016 mL y no 10.000 mL.

En el caso de recipientes pequeños o de forma irregular, puede emplearse mercurio en vez de agua. El mercurio es más fácil de desalojar de los recipientes de vidrio y pesa 13.5 veces lo que el mismo volumen de agua.

En la Tabla 2-6 se observa que el agua pura se expande aproximadamente 0.02% por grado en la vecindad de los 20°C. Este cambio tiene implicaciones prácticas para la calibración de vidriería y para la dependencia respecto a la temperatura de las concentraciones de reactivos.

EJEMPLO: Efecto de la Temperatura en la Concentración de una Solución

Una solución acuosa diluida con molaridad de 0.031 46 M se preparó en el invierno, un día en que la temperatura en el laboratorio era de 17°C. ¿Cuál será la molaridad de la solución en un cálido día de primavera con temperatura de 25°C?

Se supone que la dilatación térmica de la solución es similar a la del agua pura. Dado que la concentración de una solución es proporcional a su densidad, es posible expresar

$$\frac{c'}{d'} = \frac{c}{d} \qquad (2\text{-}3)$$

donde c' y d' son respectivamente la concentración y la densidad a la temperatura T', y c y d lo son para la temperatura T. Empleando las densidades de la columna 2 de la Tabla 2-6, es posible escribir

$$\frac{c \text{ a } 25^\circ}{0.997\,05} = \frac{0.031\,46}{0.998\,78} \Rightarrow c = 0.031\,41 \text{ M}$$

La concentración disminuyó en 0.16%.

Obsérvese que la concentración de la solución disminuye al aumentar la temperatura.

Tabla 2-6
Densidad del agua

Temperatura (°C)	Densidad del agua (g/cm³)	Volumen de 1 g de agua (cm³) A la temperatura indicada†	Corregido a 20°C‡
0	0.999 842 5	—	—
4	975 0	—	—
5	966 8	—	—
10	702 6	1.001 4	1.001 5
11	608 4	1.001 5	1.001 6
12	500 4	1.001 6	1.001 7
13	380 1	1.001 7	1.001 8
14	247 4	1.001 8	1.001 9
15	102 6	1.002 0	1.002 0
16	0.998 946 0	1.002 1	1.002 1
17	777 9	1.002 3	1.002 3
18	598 6	1.002 5	1.002 5
19	408 2	1.002 7	1.002 7
20	207 1	1.002 9	1.002 9
21	0.997 995 5	1.003 1	1.003 1
22	773 5	1.003 3	1.003 3
23	541 5	1.003 5	1.003 5
24	299 5	1.003 8	1.003 8
25	047 9	1.004 0	1.004 0
26	0.996 786 7	1.004 3	1.004 2
27	516 2	1.004 6	1.004 5
28	236 5	1.004 8	1.004 7
29	0.995 947 8	1.005 1	1.005 0
30	650 2	1.005 4	1.005 3
35	0.994 034 9	—	—
37	0.993 331 6	—	—
40	0.992 218 7	—	—
100	0.958 366 5	—	—

† Corregido para considerar el empuje aerostático con la ecuación 2-2, empleando densidad del aire = 0.001 2 g/mL y densidad de las pesas = 8.0 g/mL.

‡ Corregido para considerar la dilatación del vidrio de borosilicato (0.001 0% por grado Celsius).

El vidrio mismo se expande cuando se calienta. El vidrio Pyrex y otros a base de borosilicato, que son los tipos más comunes, se dilatan aproximadamente $1.0 \times 10^{-3}\%$ por grado Celsius a una temperatura cercana a la ambiente. Esto significa que si la temperatura de un recipiente de vidrio se eleva en 10°C, su volumen aumentará alrededor de (10)(0.001 0%) = 0.01%. Excepto para trabajos en extremo exactos, esta dilatación es insignificante. Los vidrios blandos se expanden alrededor de dos o tres veces más que los de borosilicato.

Supongamos que se desea calibrar una pipeta de 25 mL. Es necesario primero medir la masa de un frasco de pesar como el de la Fig. 2-18. Entonces se llena cuidadosamente la pipeta con agua destilada hasta la marca de 25 mL. Se vacía la pipeta en el frasco de pesar y se coloca la tapa para evitar la evaporación en el vaso de precipitados. Se pesa éste una vez más para determinar la masa del agua vertida por la pipeta. Se emplea la Tabla 2-6 para convertir la masa del agua en volumen de este líquido.

En la columna 3 de la Tabla 2-6 se incluye el efecto del empuje aerostático.

Recuadro 2-2 ELIMINACIÓN DE DESECHOS QUÍMICOS

Muchas de las sustancias químicas de uso común en el laboratorio pueden dañar a plantas, animales y personas si se desechan de manera descuidada. Si bien muchas soluciones pueden simplemente vertirse en el drenaje sin mayor peligro, otras constituirían agentes tóxicos en ríos y mantos freáticos. Para cada experimento que se realice en el laboratorio, el instructor debe determinar de antemano la forma en que se eliminarán las sustancias químicas producidas o sobrantes. Las opciones son (1) vertir las soluciones en la atarjea y diluirlas con agua corriente, (2) conservarlas para su posterior eliminación adecuada en un relleno sanitario (tiradero) legalmente establecido, (3) tratar químicamente el desecho a fin de hacerlo menos peligroso, y entonces vertirlo en la atarjea o guardarlo para su eliminación en un tiradero apropiado, o (4) reciclar la sustancia de modo que se genere poco desecho. Es de vital importancia que no se combinen entre sí residuos químicamente incompatibles, y que *cada recipiente con desecho se etiquete de manera correcta a fin de identificar el tipo y la cantidad aproximada de desecho.* En el libro *Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories* (Washington: National Academy, 1983) se presentan algunos métodos prácticos para manejar diferentes desechos.

Unos cuantos ejemplos ilustrarán algunos de tales métodos.[†] El residuo de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) se reduce primero a Cr(III) con bisulfito de sodio ($NaHSO_3$), se precipita con hidróxido para formar $Cr(OH)_3$, insoluble, y se evapora hasta tener un pequeño volumen de desecho sólido, que puede depositarse en un relleno sanitario. Las soluciones ácidas de desecho pueden mezclarse con residuos de base hasta alcanzar un pH aproximadamente neutro (determinado con papel indicador), y entonces se vierten en la atarjea. Las soluciones de desecho de yodato (IO_3^-) pueden tratarse con $NaHSO_3$ para reducir el IO_3^- a I^-. Esto genera ácido, el cual debe neutralizarse con base. Entonces la solución completa puede vertirse sin peligro en la atarjea. Las soluciones residuales de Pb^{2+} se tratan con solución de metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) a fin de precipitar el $PbSiO_3$, insoluble, que puede empacarse para depositarlo en un relleno sanitario. Los desechos de compuestos de plata y oro también deben tratarse químicamente para recuperar esos valiosos metales. Un gas tóxico utilizado en una campana de humos debe hacerse burbujear en una trampa para evitar que escape de la campana. Algunos gases tóxicos pueden hacerse pasar por un mechero para convertirlos en productos inofensivos.

[†] M. A. Armour, *J. Chem. Ed.*, **65**, A64 (1988); W. A. Walton, *J. Chem. Ed.*, **64**, A69 (1987).

EJEMPLO: Calibración de una Pipeta

El frasco de pesar vacío tiene masa de 10.283 g. Después de llenarlo con el contenido de una pipeta de 25 mL, la masa fue de 35.225 g. Si la temperatura del laboratorio era de 23°C, encontrar el volumen de agua vertido de la pipeta. ¿Cuál sería el volumen vertido si la temperatura fuera de 20°C?

La masa del agua en la pipeta es de 35.225 − 10.283 = 24.942 g. Con base en la columna 3 de la Tabla 2-6, el volumen de agua es (24.942 g)(1.003 5 mL/g) = 25.029 mL a 23°C. Este es el volumen vertido de la pipeta a dicha temperatura. Si la pipeta y el agua estuvieran a 20°C y no a 23°C, la pipeta se contraería un poco y contendría menos agua. Sin embargo, las columnas 3 y 4 de la Tabla 2-6 indican que la corrección de 23 a 20°C no es significativa a cuatro lugares decimales. El volumen vertido a 20°C seguiría siendo de 25.029 mL.

En los trabajos de gran exactitud es necesario considerar la dilatación y la contracción térmicas de soluciones y vidriería. Por tanto, debe conocerse la temperatura del laboratorio en el momento en que se hacen las soluciones y cuando se les emplea.

Resumen

El análisis químico por vía ''húmeda'' requiere el uso de equipos y técnicas con los que hay que estar familiarizado. La balanza analítica debe tratarse como un equipo delicado, y en los trabajos que requieren gran exactitud deben aplicarse las correcciones por empuje aerostático. Hay que leer las buretas de manera reproducible, y su contenido debe vertirse lentamente con el fin de obtener los mejores resultados. Es necesario interpolar siempre las lecturas entre las graduaciones, con el objeto de obtener exactitud de una cifra decimal más allá de las graduaciones. Los matraces volumétricos o aforados se utilizan para preparar soluciones con un volumen conocido. Las pipetas volumétricas o aforadas sirven para vertir volúmenes fijos de líquido, mientras que las pipetas graduadas, las cuales son menos exactas, se emplean para vertir volúmenes variables. A fin de filtrar soluciones o recoger precipitados se requieren técnicas apropiadas, así como para el secado en estufas y desecadores de reactivos, de precipitados y de material de vidrio. La calcinación se realiza con el objeto de dar a un precipitado gravimétrico una composición estable conocida cuyo peso sea útil medir. En el trabajo de gran exactitud, las concentraciones de solución y los volúmenes contenidos en instrumental de vidrio o vertidos de él deben corregirse considerando los cambios de temperatura. Nunca será demasiada la importancia que se dé al empleo de un cuaderno de notas de laboratorio con anotaciones completas, exactas y comprensibles. Los residuos químicos deben eliminarse de una manera preestablecida, segura y legal.

Terminología

análisis gravimétrico (*gravimetric analysis*)
balanza electrónica (*electronic balance*)
balanza mecánica (*mechanical balance*)
bureta (*buret*)
calcinación (*ignition*)
desecador (*disiccator*)
desecante (*diseccant*)
empuje aerostático (*bouyancy*)
filtrado (*filtrate*)
gendarme o varilla policía (*rubber policeman*)
higroscópico (*hygroscopic*)
jeringa (*syringe*)
matraz volumétrico (*volumetric flask*)
menisco (*meniscus*)
papel filtro sin cenizas (*ashless filter paper*)
paralaje (*parallax*)
peso (o masa) constante (*constant mass*)
pipeta (*pipet*)
solución madre (*mother liquor*)
tara (*tare*)

Ejercicios †

2-A. ¿Cuál es la masa real de una muestra de agua cuya masa medida en la atmósfera es de 5.397 4 g? Al investigar la densidad del agua, suponga que la temperatura en el laboratorio es de (a) 15°C y (b) 25°C. Suponga que la densidad del aire es de 0.001 2 g/mL a ambas temperaturas y que la densidad de las pesas de la balanza es de 8.0 g/mL.

2-B. La densidad del óxido férrico, Fe_2O_3, es de 5.24 g/mL. Una muestra obtenida por calcinación de un precipitado gravimétrico pesó 0.296 1 g en la atmósfera. ¿Cuál es la masa real en el vacío?

2-C. Por titulación, se determinó que una solución de permanganato de potasio ($KMnO_4$) tenía molaridad de 0.051 38 M a 24°C en un día cálido. ¿Cuál fue la

* Si el lector no leyó la nota en los ejercicios del Cap. 1, decía que al final del libro se presentan soluciones detalladas a los ejercicios. Después de dichas soluciones se incluyen breves respuestas numéricas a los problemas. Los problemas marcados con una estrella son en general más sencillos que el resto de los problemas y ejercicios.

molaridad de esa misma solución por la noche, cuando la temperatura descendió a 16°C?

2-D. Se extrajo agua de una bureta entre las marcas de 0.12 mL y 15.78 mL. El volumen extraído aparente fue de 15.78 − 0.12 = 15.66 mL. Medida en el aire a 22°C, la masa del agua vertida fue de 15.569 g. ¿Cuál es el volumen real vertido de la bureta?

Problemas*

A2-1. Enuncie tres características esenciales de un cuaderno de notas de laboratorio.

A2-2. ¿Cuál es la masa real de una muestra de benceno (d = 0.88 g/mL) pesada en un matraz si la balanza indica una lectura de 9.947 g? Suponga que la densidad del aire es d = 0.001 2 g/mL, y que las masas de referencia en la balanza tienen densidad d = 8.0 g/mL.

A2-3. ¿Qué significan las indicaciones "TD" y "TC" en material volumétrico?

A2-4. Describa el procedimiento adecuado para preparar 250.0 mL de K_2SO_4 0.150 0 M con un matraz volumétrico.

A2-5. Describa el procedimiento correcto para transferir con una pipeta volumétrica 5.00 mL de un reactivo líquido.

A2-6. ¿Cuál de las dos pipetas es la más exacta: la volumétrica o la graduada?

A2-7. ¿Qué se haría en forma diferente si se virtiera 1.00 mL de líquido con una pipeta serológica de 1 mL y con una graduada de la misma capacidad?

A2-8. ¿Cuál desecante es más eficaz: la drierita o el pentóxido de fósforo?

A2-9. ¿Cuál es la finalidad de la trampa en la Fig. 2-15? ¿Y del vidrio de reloj en la Fig. 2-18?

A2-10. ¿Cuál es el objetivo de calcinar un precipitado gravimétrico? Enumere los pasos de la calcinación.

A2-11. ¿En qué porcentaje se expande una solución acuosa diluida cuando se calienta de 15 a 25°C? Si una solución 0.500 0 M se prepara a 15°C, ¿cuál será su molaridad a 25°C?

A2-12. Un matraz volumétrico de 10 mL vacío pesa 10.263 4 g. Cuando se llena hasta el aforo con agua destilada y se pesa entonces en el aire a 20°C, la masa es de 20.214 4 g. ¿Cuál es el volumen real del matraz a 20°C?

2-13. El volumen real de cierto matraz volumétrico de 50 mL es de 50.037 mL a 20°C. ¿Qué masa del agua medida en el vacío a 20°C estará contenida en el matraz? ¿Y qué masa del agua medida en el aire a 20°C?

2.14 Se desea preparar 500.0 mL de una solución que contenga KNO_3 exactamente 1.000 M a 20°C, pero en ese momento la temperatura del laboratorio (y del agua) es de 24°C. ¿Cuántos gramos de KNO_3 deben disolverse en un volumen de 500.0 mL a 24°C de modo que la concentración sea 1.000 M a 20°C? La densidad del KNO_3 es de 2.109 g/mL. ¿Qué masa aparente de KNO_3 medida en el aire se requiere?

2-15. Trace una gráfica que represente la corrección por empuje aerostático (expresada como porcentaje del peso muestral) en función de la densidad de la muestra. Suponiendo que d_a = 0.001 2 g/mL y d_w = 8.0 g/mL, calcule los factores de corrección para las siguientes densidades (g/mL):

(a) 0.5 (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4
(f) 6 (g) 8 (h) 10 (i) 12 (j) 14

Para fines de comparación, halle las densidades de las siguientes sustancias: pentano, ácido acético, CCl_4, azufre, acetato de sodio, $AgNO_3$, Hg, Pb, PbO_2. ¿Para qué sustancia es más pequeña la corrección por empuje aerostático?

2-16. (a) ¿Cuál es la presión de vapor del agua en el aire cuando la temperatura es de 20°C y la humedad relativa es de 42%? En el equilibrio, la presión de vapor del agua a 20°C es de 17.5 torr. La humedad relativa puede considerarse la fracción de la máxima presión de vapor de agua posible a la temperatura del aire en ese momento.

(b) Determine la densidad del aire (en g/mL y no en g/L) en las condiciones señaladas en el inciso o apartado (a), cuando la presión barométrica es de 705 torr.

(c) ¿Cuál es la masa real del agua en las condiciones señaladas en el inciso (b) cuando la balanza indica una lectura de 1.000 0 g? Considere que d_w = 8.0 g/mL.

* La estrella indica que se trata de un problema comparativamente fácil.

Llegaron los resultados del laboratorio: El señor Juan Pérez está embarazado

[Cortesía de 3M Company, St. Paul, Minn.]

3 Error experimental

No todos los errores en el laboratorio son tan monumentales como el que se ilustra en la figura anterior. Sin embargo, existen errores asociados con cualquier tipo de medición. No hay forma alguna de medir el ''valor verdadero'' de algo. Lo mejor que puede hacerse en un análisis químico es aplicar una técnica la cual por experiencia se sepa que es digna de confianza. También es posible medir una cantidad de diferentes maneras mediante métodos variados, para observar si las mediciones concuerdan entre sí. Uno siempre debe tener conciencia de la incertidumbre asociada a un resultado y, por tanto, saber qué tan confiable es ese resultado. Este capítulo trata sobre las relaciones existentes entre las incertidumbres de mediciones individuales realizadas en el transcurso de un experimento y también sobre la confiabilidad del resultado final.

3-1 CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Definición de cifras significativas.

El número de **cifras significativas** es el número mínimo de dígitos que se necesitan para expresar científicamente un valor sin que se pierda exactitud. El número 142.7 tiene cuatro cifras significativas puesto que puede escribirse en la forma 1.427×10^2, y las cuatro cifras se requieren para expresar totalmente el valor. Si se escribiera $1.427\,0 \times 10^2$, esto significaría que se conoce el valor del dígito situado después del 7, lo cual no es el caso para el número 142.7. Por tanto, el número $1.427\,0 \times 10^2$ tiene cinco cifras significativas.

El número 6.302×10^{-6} tiene cuatro cifras significativas, puesto que los cuatro dígitos son necesarios. El mismo número podría escribirse 0.000 006 302 y también tendría solamente *cuatro* cifras significativas. Los ceros a la izquierda del 6 simplemente ocupan posiciones decimales. Dado que 0.000 006 302 también puede escribirse en la forma 6.302×10^{-6}, sólo cuatro cifras son necesarias, y se dice que sólo cuatro de ellas son significativas. El número 92 500 es ambiguo en lo que se refiere a cifras significativas. Este puede expresar cualquiera de los casos siguientes:

9.25×10^4	tres cifras significativas
9.250×10^4	cuatro cifras significativas
$9.250\,0 \times 10^4$	cinco cifras significativas

En lugar de 92 500, es preferible escribir una de las tres expresiones anteriores para indicar cuántas cifras significativas se conocen realmente.

Figura 3-1
Escala de un espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb. El porcentaje de transmitancia se lee en una escala lineal, y la absorbancia, en una escala logarítmica.

En los siguientes números, los ceros significativos se indican con *negritas*:

1**0**6 0.010**6** 0.1**0**6 0.1**0**6**0**

Los ceros son significativos cuando se localizan (1) en medio de un número o (2) al final de un número y a la derecha del punto decimal.

La última cifra significativa en una cantidad medida tiene siempre una incertidumbre asociada. La incertidumbre mínima sería ±1 en la última cifra. En la Fig. 3-1 se presenta la escala de lectura de un espectrofotómetro Spectronic 20. En la figura, la aguja se encuentra en el valor leído de absorbancia igual a 0.234. Decimos que hay tres cifras significativas puesto que 2 y 3 son completamente seguros, y la cifra 4 es un valor estimado. Para otras personas la lectura podría ser 0.233 o 0.235. El porcentaje de transmitancia se encuentra cerca de 58.3. Debido a que, en este punto, la escala de transmitancia es más pequeña que la de absorbancia, es probable que exista mayor incertidumbre en el último dígito de la lectura de transmitancia. Un estimador razonable de esta incertidumbre podría ser 58.3 ±0.2. El número 58.3 tiene tres cifras significativas.

Toda lectura debe estimarse siempre hasta el décimo más cercano de la distancia mínima entre las graduaciones o divisiones de la escala.

En general, cuando se hacen lecturas en la escala de cualquier aparato, es necesario interpolar entre las graduaciones. Por lo común es posible estimar hasta el décimo más cercano de la distancia entre dos marcas. Así, con una bureta de 50 mL que tiene graduaciones a 0.1 mL, las lecturas de nivel deben efectuarse apreciando el centésimo de mililitro más cercano. Cuando se utiliza una regla graduada en milímetros, las distancias deben apreciarse hasta el décimo de milímetro más cercano.

Operaciones Aritméticas

En esta sección se analiza el número de cifras significativas que deben conservarse en un resultado después de efectuar diversas operaciones aritméticas con los datos.

Adición y Sustracción

A menudo, los números que se suman o se restan tienen la misma cantidad de dígitos. En este caso, el resultado debe tener *la misma cantidad de cifras decimales* que los sumandos. Por ejemplo,

$$\begin{array}{r} 1.362 \times 10^{-4} \\ +3.111 \times 10^{-4} \\ \hline 4.473 \times 10^{-4} \end{array}$$

A veces, la cantidad de cifras significativas en la respuesta puede ser mayor o menor que en los datos:

$$\begin{array}{r} 5.345 \\ +6.728 \\ \hline 12.073 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 7.26 \times 10^{14} \\ -6.69 \times 10^{14} \\ \hline 0.57 \times 10^{14} \end{array}$$

Cuando los números que se suman no tienen la misma cantidad de cifras significativas, el resultado está limitado por el número que tiene mayor incertidumbre. Por ejemplo, al calcular la masa fórmula de KrF_2, el resultado sólo se conoce hasta la segunda cifra decimal puesto que estamos limitados por el conocimiento de la masa atómica del Kr.

$$\begin{array}{rl} 18.998\,403\,2 & \text{(F)} \\ +18.998\,403\,2 & \text{(F)} \\ +83.80 & \text{(Kr)} \\ \hline 121.796\,806\,4 & \end{array}$$

El número 121.796 806 4 debe redondearse a 121.80 como resultado final.

Reglas para el redondeo de números.

Al redondear, hay que fijarse en *todos* los dígitos situados *después* de la última cifra deseada. En el ejemplo anterior, los dígitos 6 806 4 se encuentran después de la última cifra decimal significativa. Puesto que estos dígitos corresponden a una fracción decimal más cercana al 1 que al 0, se suma un 1 a la cifra inmediata anterior (9; o sea, se redondea a 10). De este modo el número queda redondeado a 121.80 y no a 121.79. Si los dígitos posteriores a la última cifra significativa corresponden a un valor decimal más cercano al 0 que al 1, simplemente se suprimen. Por ejemplo, 121 794 8 se redondea correctamente a 121.79.

En el caso particular en que las cifras no significativas corresponden a una fracción decimal exactamente igual a 0.5, la última cifra significativa se redondea al valor *par* más cercano. Así, suponiendo que la cantidad de cifras significativas es de tres, 43.550 00 se redondea a 43.6. Si se conservan solamente tres cifras significativas, 1.425×10^{-9} se vuelve 1.42×10^{-9}. El número $1.425\,01 \times 10^{-9}$ se volvería 1.43×10^{-9}, puesto que 501 corresponde a una fracción decimal más cercana a 1 que a 0. La razón por la que el redondeo se hace al dígito par más cercano es que de esta manera se evita que los resultados se incrementen o disminuyan sistemáticamente debido a errores sucesivos de redondeo. En promedio, la mitad de los redondeos se realiza por exceso, y la otra mitad, por defecto.

Cuando se suman o se restan números expresados en notación científica, todos deben expresarse primero con el mismo exponente. Por ejemplo, para efectuar la siguiente adición puede escribirse

En la adición y la sustracción, todos los números se expresan con el mismo exponente y se alinean con respecto al punto decimal. El resultado se redondea luego conforme al número de cifras decimales del número que menos tenga.

$$\begin{array}{r} 1.632 \times 10^5 \\ +4.107 \times 10^3 \\ +0.984 \times 10^6 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{rl} 1.632 & \times 10^5 \\ +0.041\,07 & \times 10^5 \\ +9.84 & \times 10^5 \\ \hline 11.51 & \times 10^5 \end{array}$$

La suma $11.513\,07 \times 10^5$ se redondea a 11.51×10^5, puesto que el número 9.84×10^5 fija un límite de dos cifras decimales cuando todos los números se expresan como múltiplos de 10^5.

Desafío: Demuestre que el resultado seguiría teniendo cuatro cifras significativas si todos los números se expresaran como múltiplos de 10^4 en lugar de 10^5.

Multiplicación y División

En las operaciones de multiplicación y división, el resultado se encuentra limitado por la cantidad de dígitos en el número con menos cifras significativas. Por ejemplo:

Una exposición más completa sobre productos y cocientes se encuentra al final de este capítulo, después de tratar las incertidumbres relativas.

$$\begin{array}{r} 3.26 \times 10^{-5} \\ \times 1.78 \\ \hline 5.80 \times 10^{-5} \end{array} \qquad \begin{array}{rl} 4.317\,9 & \times 10^{12} \\ \times 3.6 & \times 10^{-19} \\ \hline 1.6 & \times 10^{-6} \end{array} \qquad \begin{array}{r} 34.60 \\ \div 2.462\,87 \\ \hline 14.05 \end{array}$$

La potencia de diez no influye en la cantidad de cifras que deben conservarse.

Logaritmos y Antilogaritmos

En el Apéndice A se presenta un repaso sobre el álgebra de logaritmos y exponentes.

El **logaritmo** de a es el número b cuyo valor es tal que

$$a = 10^b \tag{3-1}$$

$$\log a = b \tag{3-2}$$

El número a se denomina **antilogaritmo** de b. Un logaritmo está constituido por una **mantisa** y una **característica**:

$$\log 339 = \underbrace{2}_{\text{característica}}.\underbrace{530}_{\text{mantisa}}$$

El número 339 puede escribirse 3.39×10^2. *La cantidad de cifras en la mantisa de log 339 debe ser igual a la cantidad de cifras significativas en 339.* La forma correcta de expresar el logaritmo de 339 es como 2.530. La característica, 2, corresponde al exponente en 3.39×10^2.

El número de cifras en la *mantisa* de log x es el número de cifras significativas en x:

$$\log(\underbrace{5.403}_{\text{cuatro dígitos}} \times 10^{-8}) = -7.\underbrace{2674}_{\text{cuatro dígitos}}$$

Para observar que la tercera cifra decimal es la última cifra significativa considérense los siguientes resultados:

$$10^{2.531} = 340\ (339.6)$$

$$10^{2.530} = 339\ (338.8)$$

$$10^{2.529} = 338\ (338.1)$$

Los números entre paréntesis son los resultados obtenidos antes de redondear a tres cifras. Si se cambia el exponente en una unidad en la tercera cifra decimal, el resultado cambia en una unidad sobre la última cifra de 339.

Cuando se convierte un logaritmo en su antilogaritmo, *la cantidad de cifras significativas en el antilogaritmo debe ser igual a la cantidad de cifras en la mantisa.* Por lo tanto,

$$\text{antilog}(\underbrace{-3.42}_{\text{2 dígitos}}) = 10^{\underbrace{-3.42}_{\text{2 dígitos}}} = \underbrace{3.8}_{\text{2 dígitos}} \times 10^{-4}$$

El número de cifras en antilog x es el número de cifras en la *mantisa* de x:

$$10^{6.\underbrace{142}_{\text{3 dígitos}}} = \underbrace{1.39}_{\text{3 dígitos}} \times 10^6$$

Los ejemplos que siguen ilustran el uso correcto de las cifras significativas en el caso de los logaritmos y antilogaritmos:

$$\log 0.001\,237 = -2.907\,6 \qquad \text{antilog}\ 4.37 = 2.3 \times 10^4$$

$$\log 1\,237 = 3.092\,4 \qquad 10^{4.37} = 2.3 \times 10^4$$

$$\log 3.2 = 0.51 \qquad 10^{-2.600} = 2.51 \times 10^{-3}$$

3-2 CIFRAS SIGNIFICATIVAS Y GRÁFICAS

En una hoja de papel cuadriculado para gráficas, el rayado debe ser compatible con el número de cifras significativas en las coordenadas de los puntos. La gráfica de la Fig. 3-2a tiene un rayado correcto para colocar los puntos (0.53, 0.65) y (1.08, 1.47). El rayado está espaciado cada 0.1 de unidad, y es fácil apreciar la posición de tal fracción. La gráfica de la Fig. 3-2b tiene el mismo tamaño pero carece de un rayado suficientemente denso para apreciar la posición de 0.01 de unidad.

La exactitud de una gráfica debe ser compatible con la de los datos que se grafican.

En general, una gráfica debe tener al menos la misma exactitud que los datos que se representan en ella. Por lo tanto, es una buena práctica utilizar la cuadricula-

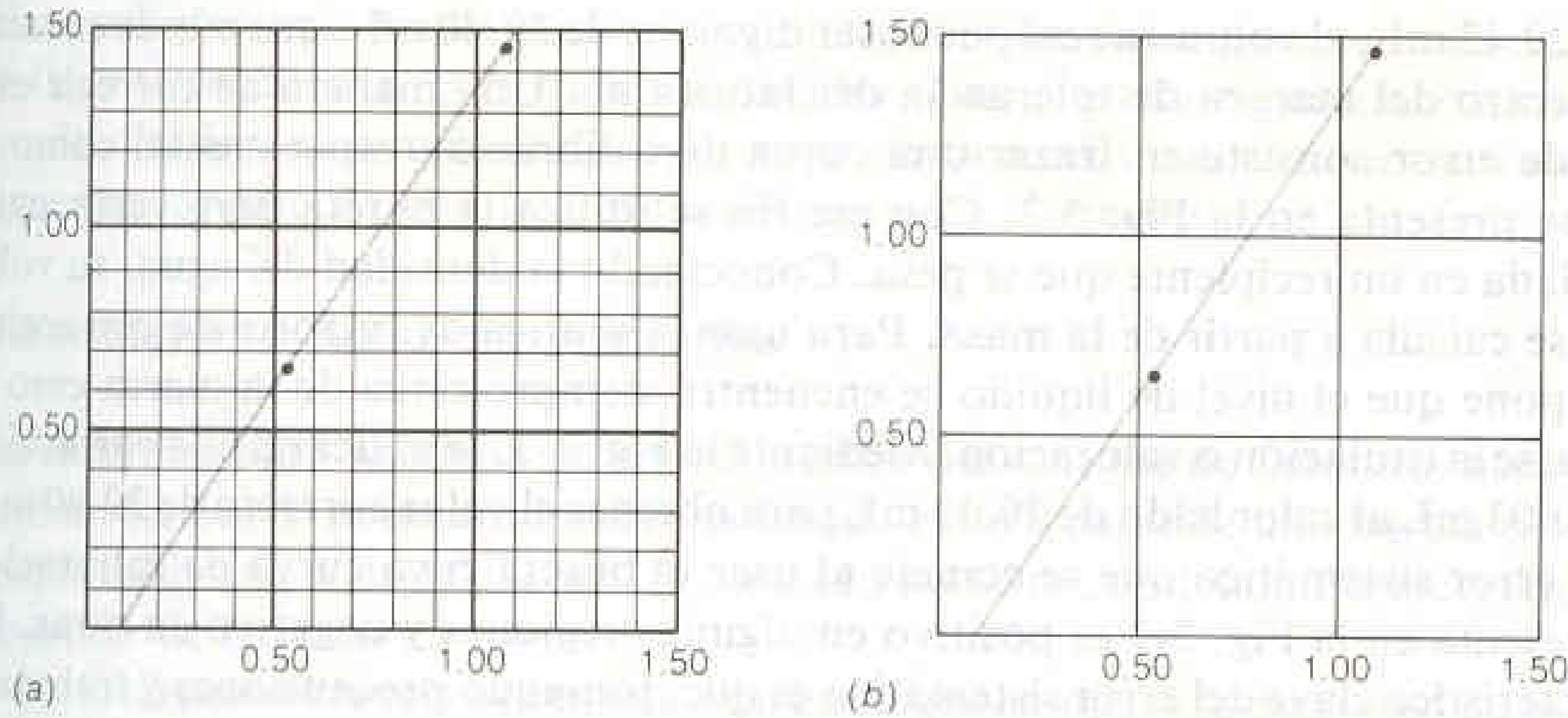


Figura 3-2
Gráfica que demuestra la relación entre el cuadriculado y las cifras significativas en los datos. La gráfica (b) carece de divisiones suficientemente pequeñas para ubicar puntos con exactitud de centésimos de unidad.

ción más pequeña disponible. El papel cuadriculado con 10 líneas por centímetro o 20 líneas por pulgada es generalmente satisfactorio. Las escalas de los ejes de coordenadas deben ser tales que los datos se extiendan sobre el máximo espacio posible.

3-3 TIPOS DE ERRORES

Los errores experimentales pueden clasificarse en **sistemáticos** y **aleatorios.**

Error Sistemático

El error sistemático es un error constante que se puede detectar y corregir.

En principio, un error **sistemático,** que también se denomina error **determinado,** se puede detectar y corregir. Un ejemplo podría ser el uso de un medidor de pH estandarizado incorrectamente. Supongamos que se cree que el pH de la solución reguladora (buffer) utilizada para estandarizar el equipo es de 7.00 cuando en realidad su valor es de 7.08. Independientemente de que el equipo esté funcionando de manera correcta, todas las lecturas de pH serán demasiado bajas en 0.08 de unidad. Cuando la lectura sea pH = 5.60, el pH real de la muestra será de 5.68. Esto es un ejemplo simple de error sistemático. Siempre afecta en el mismo sentido y puede detectarse, en este caso utilizando otra solución reguladora de pH conocido para comprobar el buen funcionamiento del equipo.

Un ejemplo un poco más complicado de error sistemático es el caso del empleo de una bureta no calibrada. La tolerancia del fabricante para una bureta Clase A de 50 mL es de ±0.05 mL. Esto significa que cuando uno cree haber dejado

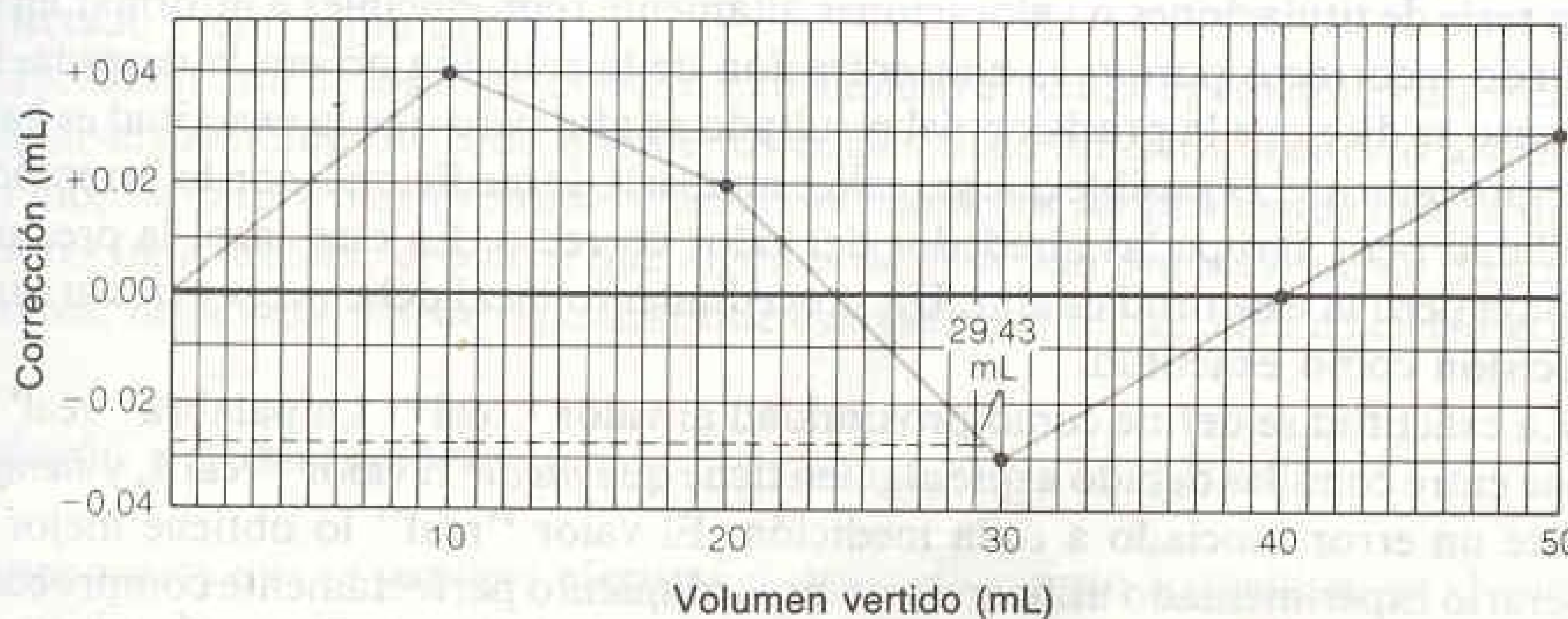


Figura 3-3
Curva de calibración de una bureta de 50 mL.

Formas de detectar el error sistemático:
1. Se analizan muestras de composición conocida. El método debe indicar la composición conocida. (Véase un ejemplo en el Recuadro 15-2.)
2. Se analizan muestras "testigo" o "blancos" que no contengan la sustancia buscada. Si se observa un resultado distinto de cero, el método está detectando más de lo que se pretende.
3. Se emplean distintos métodos analíticos para medir la misma cantidad. Si los métodos no concuerdan, existe error asociado a uno o más de ellos.
4. Distintas personas en distintos laboratorios pueden analizar muestras del mismo material (empleando los mismos métodos u otros distintos). Las diferencias que excedan el error aleatorio esperado indican errores sistemáticos.

salir 29.43 mL, el volumen real puede ser digamos de 29.40 mL, que aún se encuentra dentro del margen de tolerancia del fabricante. Una manera de corregir este tipo de error consiste en trazar una curva de calibración experimental como la que se presenta en la Fig. 3-3. Con ese fin se utiliza la bureta para vertir agua destilada en un recipiente que se pesa. Conociendo la densidad del agua, su volumen se calcula a partir de la masa. Para usar la gráfica de factores de corrección se supone que el nivel de líquido se encuentra siempre cerca de la marca cero al iniciarse la titulación o valoración. Mediante la Fig. 3-3, se aplicaría una corrección de −0.03 mL al valor leído de 29.43 mL para obtener el valor correcto de 29.40 mL.

El error sistemático que se comete al usar la bureta cuya curva de calibración se presenta en la Fig. 3-3 es positivo en algunas regiones y negativo en otras. La característica clave del error sistemático es que, tomando precauciones y trabajando con esmero, puede detectarse y corregirse.

Error Aleatorio

El error aleatorio se debe a las limitaciones de las mediciones físicas y no puede eliminarse. Una mejor ejecución del experimento puede reducir la magnitud del error aleatorio, pero no eliminarlo por completo.

El error **aleatorio** también se denomina error **indeterminado.** Se debe a las limitaciones naturales para realizar mediciones físicas. Como su nombre lo indica, el error aleatorio es a veces positivo y a veces negativo. Siempre existe, no puede ser corregido y es la limitante definitiva de las determinaciones experimentales. Un tipo de error aleatorio es el que se comete al leer en una escala. Si varias personas leyeran la absorbancia o la transmitancia en la Fig. 3-1, cada una informaría en un intervalo de valores que reflejarían sus interpolaciones subjetivas entre las graduaciones. Una misma persona que efectuara varias veces la lectura con el mismo instrumento probablemente informaría varias lecturas diferentes entre sí. Otro tipo de error indeterminado puede surgir del ruido eléctrico en el instrumento. Por ejemplo, durante la medición de una diferencia de potencial o voltaje, la lectura presenta generalmente pequeñas fluctuaciones que provienen de la inestabilidad del instrumento de medición mismo. Este tipo de inestabilidad suele ser aleatorio. Las fluctuaciones positivas y negativas con respecto a un valor medio ocurren aproximadamente con la misma frecuencia, y no es posible eliminarlas del todo.

Precisión y Exactitud

Precisión: reproducibilidad.
Exactitud: cercanía a la "verdad".

La **precisión** es una medida de la reproducibilidad de un resultado. La **exactitud** se refiere a qué tan cercano del valor "real" se encuentra un valor medido.

El resultado de un experimento puede ser perfectamente reproducible pero equivocado. Por ejemplo, si se comete un error al preparar una solución para una titulación, ésta no tendrá la concentración esperada. Posteriormente uno puede realizar una serie de titulaciones o valoraciones altamente reproducibles e informar un resultado incorrecto porque la concentración de la solución no era la deseada. En tal caso se dice que la precisión del resultado es alta pero que la exactitud es baja. Recíprocamente, es posible que se realice una serie de mediciones con baja reproducibilidad pero agrupadas alrededor del valor correcto. En este caso, la precisión es baja pero la exactitud es alta. Un procedimiento ideal debe proporcionar tanto precisión como exactitud.

La exactitud se define como proximidad al valor "real". La palabra "real" se pone entre comillas debido a que alguien tiene que *medir* el valor "real", y *siempre* existe un error asociado a cada medición. El valor "real" lo obtiene mejor un operario experimentado utilizando un procedimiento perfectamente comprobado. El resultado debe corroborarse aplicando procedimientos distintos puesto que, si

bien cada método puede ser preciso, el error sistemático puede conducir a una deficiente concordancia entre los resultados. Una elevada concordancia entre los resultados de varios métodos proporciona cierta confianza, aunque nunca constituye una prueba de que los resultados sean los correctos.

Incertidumbre Absoluta y Relativa

La **incertidumbre absoluta** es una expresión del margen de incerteza asociada a una medición. Si la incertidumbre estimada en la lectura de una bureta perfectamente calibrada es de ±0.02 mL, la cantidad ±0.02 mL se denomina incertidumbre absoluta de la lectura.

La **incertidumbre relativa** es una expresión que compara la magnitud de la incertidumbre con la magnitud de la medición que le corresponde. La incertidumbre relativa de una lectura de 12.35 ±0.02 mL en una bureta es

$$\text{Incertidumbre relativa} = \frac{\text{Incertidumbre absoluta}}{\text{valor medido}} \qquad (3\text{-}3)$$

$$= \frac{0.02\ \text{mL}}{12.35\ \text{mL}} = 0.002.$$

La incertidumbre relativa porcentual (expresada como porcentaje) es simplemente

$$\text{Incertidumbre relativa porcentual} = 100 \times \text{incertidumbre relativa} \qquad (3\text{-}4)$$

En el ejemplo anterior, la incertidumbre relativa porcentual es de 0.02%.

Una incertidumbre absoluta constante conduce a una incertidumbre relativa tanto más pequeña cuanto mayor sea el valor medido. Si la incertidumbre en la lectura de una bureta es constante e igual a ±0.02 mL, la incertidumbre relativa es igual a 0.2% para una lectura de 10 mL, y a 0.1% cuando la lectura es de 20 mL.

3-4 PROPAGACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Suele ser posible estimar o medir el error aleatorio asociado a una medición particular, como la longitud de un objeto o la temperatura de una solución. La incertidumbre puede basarse en una estimación de la capacidad que se tiene para efectuar lecturas con un instrumento, o en la experiencia adquirida con un método particular. Cuando es posible, la incertidumbre se expresa habitualmente como la *desviación estándar* de una serie de mediciones repetidas. La exposición que sigue sólo se aplica a a los errores aleatorios; se supone que cualquier error sistemático fue detectado y corregido antes.

La desviación estándar se define y se considera en el Cap. 4.

En la mayoría de los experimentos es necesario efectuar operaciones aritméticas con diversos números, cada uno de los cuales tiene un error aleatorio asociado. La incertidumbre más probable en el resultado no es simplemente la suma de los errores individuales, debido a que algunos de ellos son probablemente positivos, y otros, negativos. Puede esperarse que estos errores se cancelen en cierto grado.

Adición y Sustracción

Supongamos que se requiere efectuar el siguiente cálculo aritmético, en el que las incertidumbres experimentales se indican entre paréntesis:

$$\begin{array}{r} 1.76\ (\pm 0.03) \leftarrow e_1 \\ +1.89\ (\pm 0.02) \leftarrow e_2 \\ -0.59\ (\pm 0.02) \leftarrow e_3 \\ \hline 3.06\ (\pm e_4) \end{array} \tag{3-5}$$

El resultado aritmético es 3.06; pero, ¿cuál es la incertidumbre asociada a este resultado?

Para la adición y la sustracción se utiliza la incertidumbre absoluta.

Llamemos a las tres incertidumbres e_1, e_2 y e_3, respectivamente. Para la adición y la sustracción, la incertidumbre en el resultado se obtiene a partir de las *incertidumbres absolutas* de los términos individuales:

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2} \tag{3-6}$$

Para la suma de la ecuación 3-5 es posible escribir

$$e_4 = \sqrt{(0.03)^2 + (0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.04_1 \tag{3-7}$$

La incertidumbre absoluta asociada a la suma es ±0.04, y el resultado puede expresarse como 3.06 ±0.04. Aunque la incertidumbre sólo tiene una cifra significativa, se escribió inicialmente como 0.04_1, con la primera cifra no significativa como subíndice. La razón de conservar una o más cifras no significativas es evitar errores de redondeo en cálculos ulteriores con el número 0.04_1. La cifra no significativa se indica como subíndice para no olvidar la posición de la última cifra significativa al concluir todos los cálculos.

La incertidumbre relativa porcentual en la suma de la ecuación 3-5 es

$$\text{Incertidumbre relativa porcentual} = \frac{0.04_1}{3.06} \times 100 = 1._3\% \tag{3-8}$$

La incertidumbre, 0.04_1, es $1._3\%$ del resultado, 3.06. La cifra 3 que aparece como subíndice en $1._3\%$ no es significativa. Ahora es razonable eliminar las cifras no significativas y expresar el resultado final en la forma

Para la adición y la sustracción se utilizan incertidumbres absolutas. La incertidumbre relativa puede evaluarse al terminar el cálculo.

3.06 (±0.04) (incertidumbre absoluta)

o bien

3.06 (±1%) (incertidumbre relativa)

Multiplicación y División

En el caso de la multiplicación y la división, primero se convierten todas las incertidumbres en incertidumbres relativas porcentuales (o bien en incertidumbres relativas). Luego, el error del producto o el cociente se calcula como sigue:

En los productos y cocientes, utilícese la incertidumbre relativa.

$$\%e_4 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2} \tag{3-9}$$

Consideremos por ejemplo las siguientes operaciones:

$$\frac{1.76\ (\pm 0.03) \times 1.89\ (\pm 0.02)}{0.59\ (\pm 0.02)} = 5.6_4 \pm ? \tag{3-10}$$

Primero, todas las incertidumbres absolutas se convierten en incertidumbres relativas porcentuales:

Consejo: Es recomendable considerar una o más cifras no significativas extra hasta concluir el cálculo completo. Entonces se

$$\frac{1.76\ (\pm 1._7\%) \times 1.89\ (\pm 1._1\%)}{0.59\ (\pm 3._4\%)} = 5.6_4 \pm ? \tag{3-11}$$

Luego se halla la incertidumbre relativa en el resultado mediante la ecuación 3-9:

$$\%e_4 = \sqrt{(1._7)^2 + (1._1)^2 + (3._4)^2} = 4._0\% \qquad (3\text{-}12)$$

El resultado es 5.6_4 ($\pm 4._0\%$).

Para convertir la incertidumbre relativa en incertidumbre absoluta, se halla el $4._0\%$ del resultado:

redondea el resultado final a la cantidad adecuada de cifras significativas. Cuando se utiliza una calculadora, es necesario conservar todas las cifras hasta el momento de expresar el resultado final.

$$4._0\% \times 5.6_4 = 0.04_0 \times 5.6_4 = 0.2_3 \qquad (3\text{-}13)$$

El resultado es 5.6_4 ($\pm 0.02_3$). Finalmente se descartan todas las cifras no significativas. El resultado puede expresarse como

5.6 (±0.2) (incertidumbre absoluta)

5.6 (±4%) (incertidumbre relativa)

En los productos y cocientes, utilícense incertidumbres relativas. La incertidumbre absoluta puede obtenerse al concluir el cálculo.

Sólo se tienen dos cifras significativas puesto que la limitante es el denominador, 0.59, en el planteamiento inicial.

Operaciones Combinadas

Como un último ejemplo consideremos la siguiente combinación de operaciones:

En el Apéndice C se presenta un estudio general de la propagación de las incertidumbres en cálculos complicados (incluyendo logaritmos y exponentes).

$$\frac{[1.76\ (\pm 0.03) - 0.59\ (\pm 0.02)]}{1.89\ (\pm 0.02)} = 0.619_0 \pm ? \qquad (3\text{-}14)$$

Se evalúa primero la diferencia colocada entre corchetes, utilizando incertidumbres absolutas:

$$1.76\ (\pm 0.03) - 0.59\ (\pm 0.02) = 1.17 \pm 0.03_6 \qquad (3\text{-}15)$$

dado que $\sqrt{(0.03)^2 + (0.02)^2} = 0.03_6$.

Entonces se convierte a incertidumbres relativas:

$$\frac{1.17\ (\pm 0.03_6)}{1.89\ (\pm 0.02)} = \frac{1.17\ (\pm 3._1\%)}{1.89\ (\pm 1._1\%)} = 0.619_0\ (\pm 3._3\%) \qquad (3\text{-}16)$$

puesto que $\sqrt{(3._1)^2 + (1._1)^2} = 3._3$.

La incertidumbre relativa en el resultado es $3._3\%$. La incertidumbre absoluta es $0.03_3 \times 0.619_0 = 0.02_0$. La respuesta final puede escribirse en la forma

$0.619\ (\pm 0.02_0)$ (incertidumbre absoluta)

o bien

$0.619\ (3._3\%)$ (incertidumbre relativa)

En virtud de que la incertidumbre abarca las *dos* últimas cifras del resultado, es conveniente escribir éste en la forma

El resultado de un cálculo debe presentarse de manera consistente con la incertidumbre en dicho resultado.

0.62 (±0.02)

o bien

0.62 (±3%)

Comentario Sobre Cifras Significativas

La cantidad de cifras significativas utilizadas para expresar el resultado de un cálculo debe ser congruente con la incertidumbre en este resultado. Por ejemplo, el cociente

$$\frac{0.002\,364\ (\pm 0.000\,003)}{0.025\,00\ (\pm 0.000\,05)} = 0.094\,6\ (\pm 0.000\,2)$$

se expresa correctamente con *tres* cifras significativas, aunque los datos de partida tengan cuatro de ellas. *La primera cifra incierta en el resultado es la última cifra significativa.* El cociente

$$\frac{0.002\,664\ (\pm 0.000\,003)}{0.025\,00\ (\pm 0.000\,05)} = 0.106\,6\ (\pm 0.000\,2)$$

se expresa con *cuatro* cifras porque la incertidumbre afecta la cuarta cifra. El cociente

$$\frac{0.821\ (\pm 0.002)}{0.803\ (\pm 0.002)} = 1.022\ (\pm 0.004)$$

La primera cifra incierta debe ser la última cifra significativa.

se expresa con *cuatro* cifras a pesar de que tanto el dividendo como el divisor tienen cada uno *tres* cifras.

Resumen

La cantidad de cifras significativas de un valor es la cantidad mínima de dígitos requeridos para escribir tal valor en notación científica. El primer dígito incierto en el resultado de un cálculo debe ser la última cifra significativa. En la adición y la sustracción, la última cifra significativa del resultado es determinada por el lugar decimal de la cifra menos segura. En la multiplicación y la división, la cantidad de cifras del resultado está limitada habitualmente por el factor con la menor cantidad de dígitos. La cantidad de cifras en la mantisa del logaritmo de un número debe ser igual a la cantidad de cifras significativas en dicho número. El error aleatorio afecta principalmente la precisión (reproducibilidad) de un resultado, mientras que el error sistemático afecta de manera primordial la exactitud (cercanía al valor "real"). Para estudiar la propagación de la incertidumbre en sumas y restas, se utilizan las incertidumbres absolutas: $e_3 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2}$. En productos y cocientes, la propagación de la incertidumbre se aprecia mediante las incertidumbres relativas: $\%e_3 = \sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2}$. En el transcurso de los cálculos, siempre se conservan más dígitos de los necesarios y al final se redondea hasta el número apropiado de cifras.

Terminología

antilogaritmo (*antilogarithm*)
característica (*character*)
cifra(s) significativa(s) (*significant figure (s)*)
error aleatorio (*random error*)
error determinado (*determinate error*)
error indeterminado (*indeterminate error*)
error sistemático (*systematic error*)
exactitud (*accuracy*)
incertidumbre absoluta (*absolute uncertainty*)
incertidumbre relativa (*relative uncertainty*)
logaritmo (*logarithm*)
mantisa (*mantissa*)
precisión (*precision*)

Ejercicios

3-A. Escriba cada resultado con una cantidad razonable de cifras. Halle la incertidumbre absoluta y la incertidumbre relativa porcentual para cada respuesta.

(a) $[12.41\ (\pm 0.09) \div 4.16\ (\pm 0.01)] \times 7.068\,2\ (\pm 0.000\,4) = ?$

(b) $3.26\ (\pm 0.10) \times 8.47\ (\pm 0.05)$
$- 0.18\ (\pm 0.06) = ?$

(c) $6.843\ (\pm 0.008) \times 10^4$
$\div [2.09\ (\pm 0.04) - 1.63\ (\pm 0.01)] = ?$

3-B. Suponga que se tiene un frasco con una solución acuosa etiquetado "NaOH al 53.4 (±0.4)% (p/p), densidad = 1.52 (±0.01) g/mL".

(a) ¿Cuántos mililitros de NaOH al 53.4% se requieren para preparar 2.000 L de NaOH 0.169 M?

(b) Si la incertidumbre en el volumen de NaOH vertido es de ±0.10 mL, calcule la incertidumbre absoluta en la molaridad (0.169 M). Puede considerarse despreciable la incertidumbre en la masa molecular del NaOH y en el volumen final, 2.000 L.

3-C. Considere una solución que contiene HCl al 37.0 (±0.5)% (p/p) en agua. La densidad de la solución es de 1.18 (±0.01) g/mL. Para vertir 0.050 0 (±2%) mol de HCl, se requieren 4.18 (±x) mL de solución. Determine x.

Precaución: En este problema se da la incertidumbre en el *resultado* de un cálculo, y debe hallarse la incertidumbre en uno de los factores que intervienen en dicho cálculo. Es necesario asegurarse de que la propagación del error se hace en la dirección correcta. Por ejemplo, si $a = b \cdot c$, entonces $\%e_a^2 = e_b^2 + \%e_c^2$. Cuando se da $\%e_a$, el valor de $\%e_c$ debe ser *menor que* $\%e_a$, y $\%e_c^2 = \%e_a^2 - \%e_b^2$

Problemas

A3-1. Indique cuántas cifras significativas hay en
(a) 1.903 0 (b) 0.039 10 (c) 1.40×10^4

A3-2. Redondee cada número a la cantidad de cifras significativas que se indica.
(a) 1.236 7 a cuatro cifras
(b) 1.238 4 a cuatro cifras
(c) 0.135 2 a tres cifras
(d) 2.051 a dos cifras
(e) 2.005 0 a tres cifras

A3-3. Redondee cada número a tres cifras significativas.
(a) 0.216 74 (b) 0.216 5 (c) 0.216 500 3

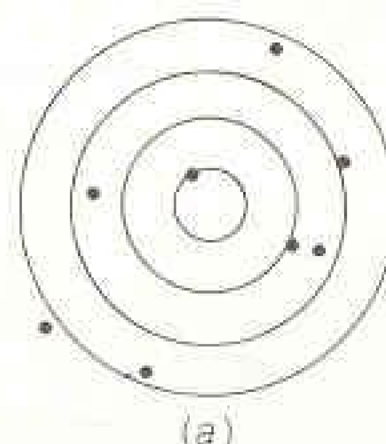
A3-4. Escriba cada respuesta con la cantidad correcta de cifras significativas.
(a) $1.021 + 2.69 = 3.711$
(b) $12.3 - 1.63 = 10.67$
(c) $4.34 \times 9.2 = 39.928$
(d) $0.060\,2 \div (2.113 \times 10^4) = 2.849\,03 \times 10^{-6}$

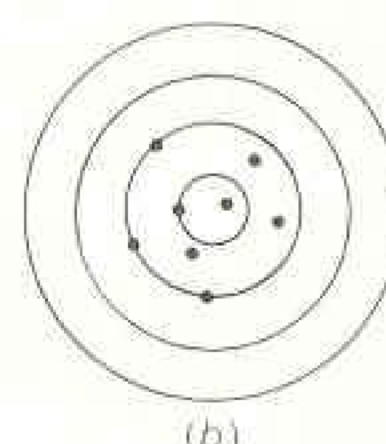
A3-5. Escriba los resultados con la cantidad correcta de cifras.
(a) $\log(4.218 \times 10^{12}) = ?$
(b) $\text{antilog}(-3.22) = ?$
(c) $10^{2.384} = ?$

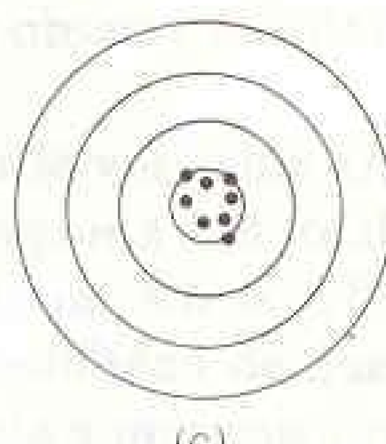
A3-6. Utilizando la cantidad correcta de cifras significativas, calcule la masa fórmula de (a) $BaCl_2$ y (b) $C_{31}H_{32}O_8N_2$.

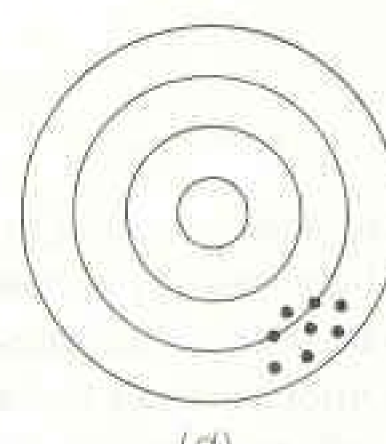
A3-7. Escriba de nuevo el número 3.123 56 (±0.167 89%) en la forma (a) número (± incertidumbre absoluta) y (b) número (± incertidumbre relativa porcentual). Utilice una cantidad razonable de cifras en cada expresión.

A3-8. Cada blanco en la figura muestra dónde se clavó una serie de dardos. Asocie la letra que corresponde a cada blanco con las descripciones que siguen:
(a) exacto y preciso
(b) exacto mas no preciso
(c) preciso mas no exacto
(d) ni preciso ni exacto


(a)


(b)


(c)


(d)

A3-9. Halle la incertidumbre absoluta y la incertidumbre relativa porcentual para cada cálculo. Exprese los resultados con una cantidad razonable de cifras significativas.
(a) $6.2\ (\pm 0.2) - 4.1\ (\pm 0.1) = ?$
(b) $9.43\ (\pm 0.05) \times 0.016\ (\pm 0.001) = ?$

3-10. Escriba cada resultado con la cantidad correcta de cifras significativas.
(a) $1.0 + 2.1 + 3.4 + 5.8 = 12.300\,0$
(b) $106.9 - 31.4 = 75.500\,0$
(c) $107.868 - (2.113 \times 10^2) + (5.623 \times 10^3) = 5\,519.568$
(d) $(26.14/37.62) \times 4.38 = 3.043\,413$
(e) $(26.14/37.62 \times 10^8) \times (4.38 \times 10^{-2}) = 3.043\,413 \times 10^{-10}$

(f) $(26.14/3.38) + 4.2 = 11.933\,7$
(g) $\log(3.98 \times 10^4) = 4.599\,9$
(h) $10^{-6.31} = 4.897\,79 \times 10^{-7}$

3-11. Determine la incertidumbre absoluta y la incertidumbre relativa porcentual para cada cálculo. Exprese los resultados con una cantidad razonable de cifras significativas.

(a) $9.23\,(\pm 0.03) + 4.21\,(\pm 0.02) - 3.26\,(\pm 0.06) = ?$
(b) $91.3\,(\pm 1.0) \times 40.3\,(\pm 0.2)/21.1\,(\pm 0.2) = ?$
(c) $[4.97\,(\pm 0.05) - 1.86\,(\pm 0.01)]/21.1\,(\pm 0.2) = ?$
(d) $2.016\,4\,(\pm 0.000\,8) + 1.233\,(\pm 0.002) + 4.61\,(\pm 0.01) = ?$
(e) $2.016\,4\,(\pm 0.000\,8) \times 10^3 + 1.233\,(\pm 0.002) \times 10^2 + 4.61\,(\pm 0.01) \times 10^1 = ?$

3-12. (a) Demuestre que el peso fórmula del NaCl es 58.442 5 ±0.000 9 g/mol.

(b) Para preparar una solución de NaCl, se pesan 2.634 (±0.002) g y se disuelven en un matraz volumétrico con capacidad de 100.00 ±0.08 mL. Exprese la molaridad de la solución resultante, y su incertidumbre, con la cantidad correcta de cifras significativas.

3-13. Considere una corrección por empuje aerostático empleando la ecuación 2-2. ¿Cuál es la masa real en el vacío de una cantidad de agua que se pesa a 24°C en el aire, si la masa aparente es de 1.034 6 ±0.000 2 g? Suponga que la densidad del aire es de 0.001 2 ±0.000 1 g/mL y la densidad de las pesas de la balanza es de 8.0 ±0.5 g/mL. La incertidumbre en la densidad del agua (Tabla 2-6) es despreciable comparada con la incertidumbre en la densidad del aire.

3-14. La constante $\hbar$ (léase "h barra") se define como $h/2\pi$, donde h es la constante de Plank [6.626 075 5 (±0.000 004 0) $\times 10^{-34}$ J · s]. Calcule el valor y la incertidumbre absoluta de $\hbar$. El número 2 es entero (con exactitud infinita) y π es también un número exacto. Los primeros 10 dígitos de π son 3.141 592 653.

3-15. El valor de la constante de Boltzmann (k) que se presenta en las guardas del principio de este libro se calcula a partir del cociente R/N, donde R es la constante de los gases y N es el número de Avogadro. Si la incertidumbre en R es de 0.000 070 J/(mol · K) y la incertidumbre en N es de 0.000 003 6 $\times 10^{23}$/mol, calcule la incertidumbre en k.

4 Estadística

Puesto que todas las mediciones conllevan un error experimental, nunca es posible estar completamente seguro de un resultado. Sin embargo, seguimos buscando la respuesta a preguntas como: "¿Es hoy mayor de lo habitual mi recuento de eritrocitos?" Si el recuento de hoy es el doble de su valor usual, la respuesta a esta pregunta es evidente. Sin embargo, ¿qué pasa si el valor no parece excesivamente elevado en comparación con los resultados de los días "normales"? Consideremos los valores siguientes:

Días "normales"	Día de hoy
5.1, 5.3, 4.8, 5.4, 5.2 $\times 10^6$ eritrocitos/μL	5.6×10^6 eritrocitos/μL

El número 5.6 es mayor que los cinco valores normales. Sin embargo, la variación aleatoria en los valores normales puede hacernos esperar que se observe el valor de 5.6 en algunos días "normales".

El estudio de la estadística plantea la pregunta de cómo tratar la variación en los resultados experimentales. Nunca podremos contestar esta pregunta con total certeza, pero podemos decir que esperamos observar el valor de 5.6×10^6 eritrocitos/μL una vez cada 20 días normales. Hay 5% de probabilidad de que 5.6×10^6 represente un recuento normal y 95% de que corresponda a un recuento elevado.

Lo mejor que podemos hacer es evaluar la probabilidad de que el recuento de hoy sea elevado. No podemos decir definitivamente que es o que no es elevado.

4-1 CURVA DE ERROR GAUSSIANA

Cuando la variación en un conjunto de datos experimentales es estrictamente aleatoria, la línea que une los puntos en la gráfica se asemeja al perfil de una campana, como lo ilustra la Fig. 4-1. En este caso hipotético, un fabricante controló el tiempo de duración de 4 768 lámparas eléctricas. La gráfica de barras de la Fig. 4-1 muestra el número de lámparas cuya duración o vida útil se sitúa en intervalos espaciados cada 20 horas. La curva lisa es la **curva de Gauss** (gaussiana) o **curva normal de error** que mejor se ajusta a los datos. La gráfica de cualquier número finito de datos presenta una variación con respecto a la curva de Gauss. A medida que aumenta el número de puntos, la línea que los une se hace progresivamente más lisa.

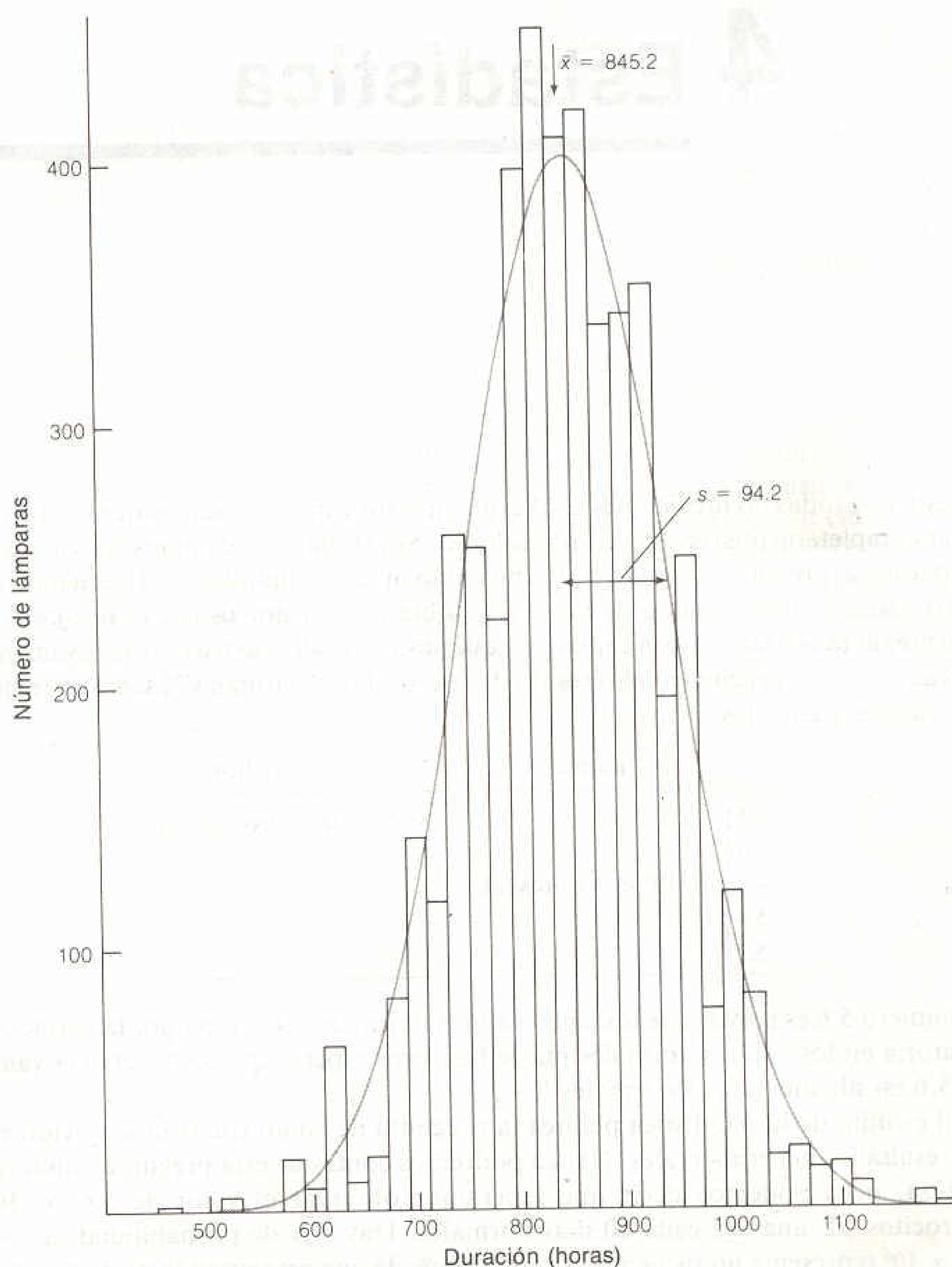


Figura 4-1
Gráfica de barras y curva normal de error que describen la duración de un conjunto de lámparas eléctricas. La curva lisa tiene los mismos media, desviación estándar y área que la gráfica de barras.

Media y Desviación Estándar

La media indica el centro de la distribución. La desviación estándar mide la extensión de la distribución.

Los datos de duración de las lámparas y la curva de Gauss correspondiente se caracterizan con dos parámetros. La **media** aritmética, $\bar{x}$, se define como

$$\text{Media} = \bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \tag{4-1}$$

donde cada x_i es la duración de una lámpara. El símbolo Σ significa sumatoria. Por lo tanto, $\Sigma_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n$. La media, también denominada **promedio**, es la suma de los valores medidos dividida entre n, el número total de valores. En la Fig. 4-1, el valor promedio se indica con una flecha situada en el valor 845.2 horas.

La **desviación estándar,** s, expresa qué tanto se agrupan los datos alrededor de la media.

Una técnica experimental que produce una desviación estándar pequeña es más confiable (precisa) que otra que produce otra grande, siempre que ambas tengan la misma exactitud.

$$\text{Desviación estándar} = s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \overline{x})^2}{n-1}} \quad (4\text{-}2)$$

Para los datos de la Fig. 4-1, $s = 94.2$ h. El significado de s es que cuanto más pequeña es la desviación estándar, tanto más agrupados están los datos alrededor de la media (Fig. 4-2). Un conjunto de lámparas con baja desviación estándar de su tiempo de vida provienen de un proceso de fabricación con mayor uniformidad que otro conjunto de lámparas con desviación estándar grande.

Para un conjunto *infinito* de datos, la media se representa por μ (media de la población o poblacional), y la desviación estándar, por σ (desviación estándar de la población). Nunca pueden medirse μ y σ; sin embargo, los valores de x y s tienden a μ y σ conforme el número de mediciones aumenta.

En la ecuación 4-2, los **grados de libertad** del sistema se expresan por la cantidad $n - 1$. El cuadrado de la desviación estándar se llama **variancia** o **varianza.**

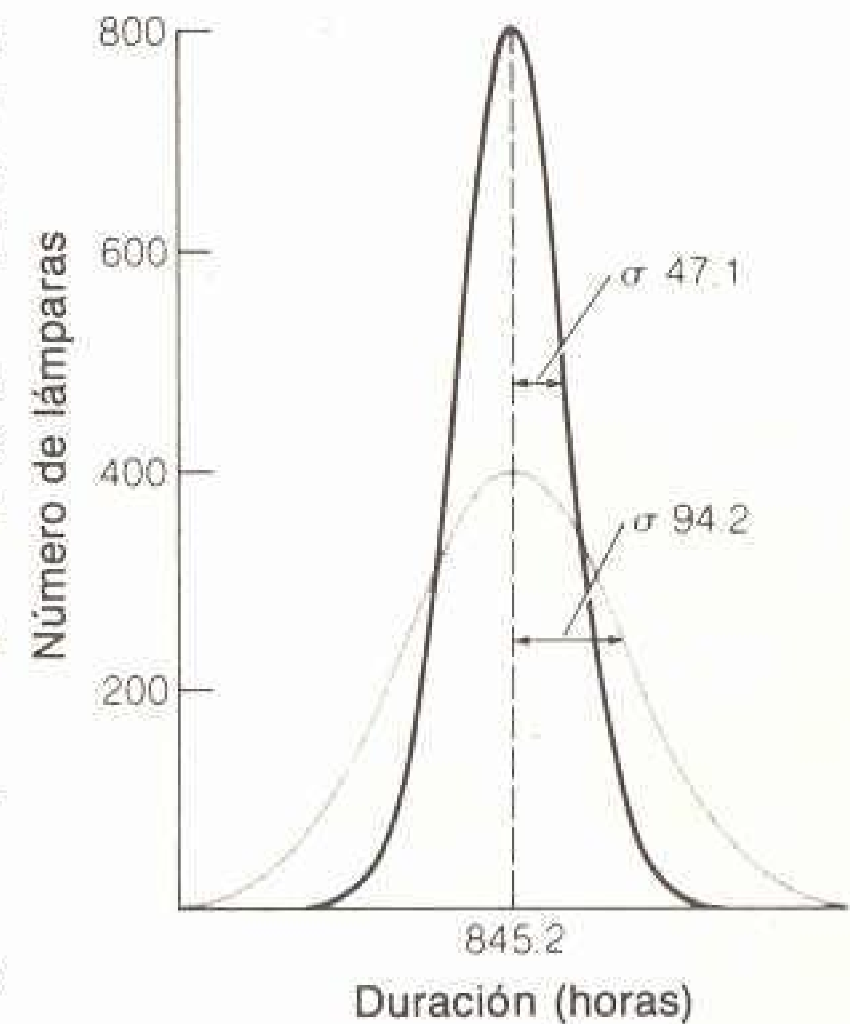


Figura 4-2
Curvas de Gauss para dos lotes de lámparas, uno con la mitad de la desviación estándar del otro. El número total de lámparas de cada curva es el mismo.

EJEMPLO: Media y Desviación Estándar

Para ilustrar el uso de las ecuaciones 4-1 y 4-2, supongamos que se han realizado cuatro mediciones: 821, 783, 834 y 855. El promedio es

$$\overline{x} = \frac{821 + 783 + 834 + 855}{4} = 823._2 \text{ h}$$

Para evitar errores de redondeo en la media y la desviación estándar, suele conservarse una cifra significativa adicional a las que se encuentran en los datos de partida. La desviación estándar es

$$s = \sqrt{\frac{(821 - 823.2)^2 + (783 - 823.2)^2 + (834 - 823.2)^2 + (855 - 823.2)^2}{(4 - 1)}}$$
$$= 30._3 \text{ h}$$

El promedio y la desviación estándar deben terminar en el *mismo decimal.* Para $x = 823.2$, el valor $s = 30.3$ es satisfactorio, pero $s = 30.34$ no lo es.

Supongamos que se obtuvieron valores experimentales con muchas cifras significativas, tales como 1.638 451 2, 1.638 460 2, 1.638 457 1 y 1.638 449 7. Si se utiliza una calculadora o una computadora para evaluar la desviación estándar, podría no retenerse la cantidad suficiente de cifras durante los cálculos para producir una respuesta correcta. En tales casos, es conveniente restar la parte constante de cada uno de los números y utilizar sólo la parte variable. Para hallar la desviación estándar de estos cuatro valores, se resta 1.638 4 a cada uno de ellos, lo cual deja 0.000 051 2, 0.000 060 2, 0.000 057 1, 0.000 049 7. La desviación estándar de estos números con tres cifras significativas es 0.000 004 9, y también lo es de los números de partida con las ocho cifras significativas. Una computadora o una calculadora pueden procesar correctamente los números con tres cifras significativas, pero no forzosamente podrán hacerlo con ocho.

Otros Términos

Definamos ahora algunas cantidades que no se relacionan directamente con la curva normal de error, pero que deben conocerse. La **mediana** es el valor por encima y por debajo del cual se encuentra un número igual de datos. Para una cantidad impar de puntos, la mediana es el valor situado en el centro. Así, 3 es la mediana de 1, 2, 3, 7, 8. Para una cantidad par de puntos, la mediana es el promedio de los dos valores centrales. De este modo, la mediana de 1, 2, 3 y 6 es 2.5. La **dispersión** (también llamada **amplitud** y **rango de variación**) es la diferencia entre los valores máximo y mínimo. La dispersión de 126.2, 127.5, 127.1, 125.9 y 126.4 es (127.5 − 125.9) = 1.6. La **media geométrica** de n números es

$$\text{Media geométrica} = \sqrt[n]{\prod_i x_i} \qquad (4\text{-}3)$$

El símbolo Π significa que se efectúa la multiplicación de todos los valores. La media geométrica de 2, 4, 9, 13 y 29 es $(2 \cdot 4 \cdot 9 \cdot 13 \cdot 29)^{1/5} = 7.7$.

Desviación Estándar y Probabilidad

La ecuación de la curva de Gauss es

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \qquad (4\text{-}4)$$

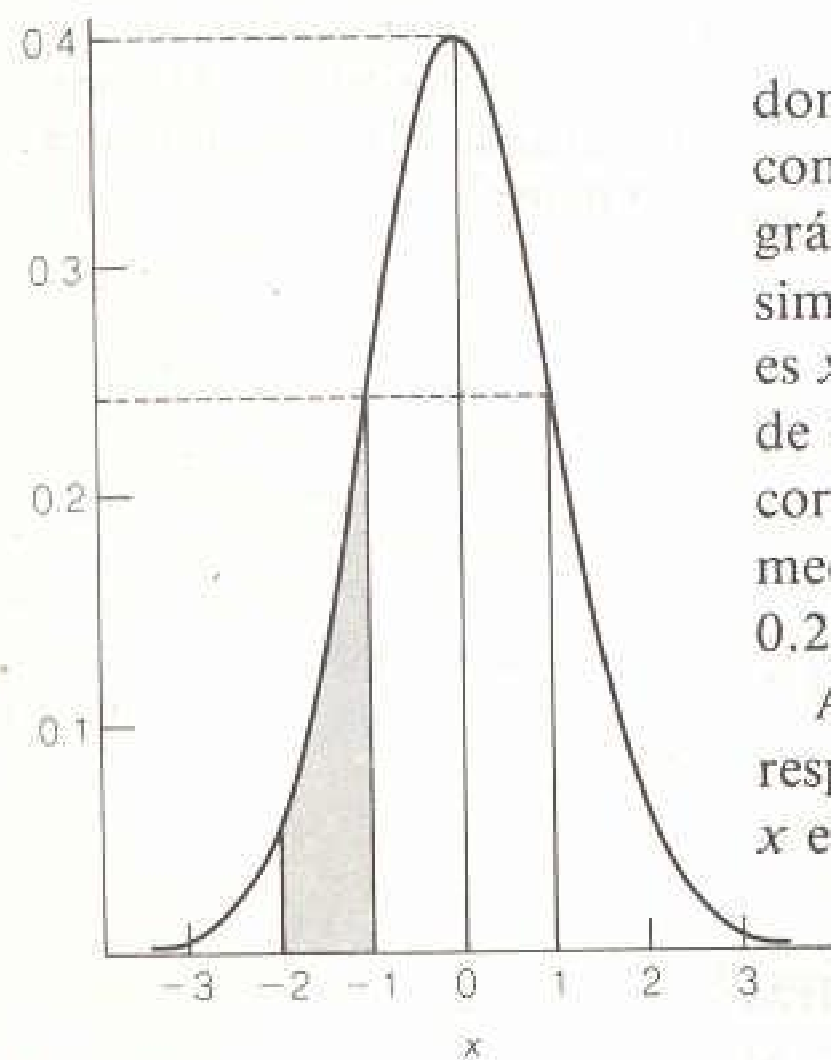


Figura 4-3
Curva gaussiana de error con $\mu = 0$ y $\sigma = 1$.

donde e (= 2.718 28...) es la base de los logaritmos naturales. Para definir la curva con un conjunto finito de datos, se aproximan μ con $\bar{x}$ y σ con s. La representación gráfica de la ecuación 4-4 se muestra en la Fig. 4-3 en la que, por razones de simplicidad, se fijaron = 1 y $\mu = 0$. En general, el valor más probable de x es $x = \mu$, y la curva es simétrica con respecto a $x = \mu$. La probabilidad relativa de obtener una medida en particular es proporcional a la ordenada (valor de y) correspondiente al valor de x. Así, en la Fig. 4-3 la probabilidad máxima de cualquier medida se encuentra en $x = \mu = 0$. La probabilidad de medir el valor $x = 1$ es 0.242/0.399 = 0.607 veces la de medir el valor $x = 0$.

Al emplear una curva de Gauss, es especialmente útil expresar las desviaciones respecto al valor medio en múltiplos de la desviación estándar. Es decir, se transforma x en z, dada la relación

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma} \approx \frac{x-\bar{x}}{s} \qquad (4\text{-}5)$$

En la Tabla 4-1 se presentan valores de ordenada y área para la curva de Gauss de la Fig. 4-3.

La probabilidad de medir x en cierto *intervalo* es proporcional al *área* correspondiente a ese intervalo. Por ejemplo, la probabilidad de encontrar x entre −2 y −1 es de 0.136. Ello corresponde al área sombreada en la Fig. 4-3. El área definida bajo cada porción de la curva de Gauss se da en la Tabla 4-1. Puesto que la suma de las probabilidades de todas las mediciones debe ser igual a la unidad, el área bajo la curva completa desde $z = -\infty$ hasta $z = +\infty$ debe ser igual a la unidad. El número $1/\sigma\sqrt{2\pi}$ en la ecuación 4-4 se llama *factor de normalización*. Este garantiza que el área bajo la curva completa sea igual a la unidad.

Tabla 4-1
Ordenadas y áreas bajo la curva normal del error

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}$$

$\|z\|$	y	Área	$\|z\|$	y	Área	$\|z\|$	y	Área
0.0	0.398 9	0.000 0	1.4	0.149 7	0.419 2	2.8	0.007 9	0.497 4
0.1	0.397 0	0.039 8	1.5	0.129 5	0.433 2	2.9	0.006 0	0.498 1
0.2	0.391 0	0.079 3	1.6	0.110 9	0.445 2	3.0	0.004 4	0.498 7
0.3	0.381 4	0.117 9	1.7	0.094 1	0.455 4	3.1	0.003 3	0.499 0
0.4	0.368 3	0.155 4	1.8	0.079 0	0.464 1	3.2	0.002 4	0.499 3
0.5	0.352 1	0.191 5	1.9	0.065 6	0.471 3	3.3	0.001 7	0.499 5
0.6	0.333 2	0.225 8	2.0	0.054 0	0.477 3	3.4	0.001 2	0.499 7
0.7	0.312 3	0.258 0	2.1	0.044 0	0.482 1	3.5	0.000 9	0.499 8
0.8	0.289 7	0.288 1	2.2	0.035 5	0.486 1	3.6	0.000 6	0.499 8
0.9	0.266 1	0.315 9	2.3	0.028 3	0.489 3	3.7	0.000 4	0.499 9
1.0	0.242 0	0.341 3	2.4	0.022 4	0.491 8	3.8	0.000 3	0.499 9
1.1	0.217 9	0.364 3	2.5	0.017 5	0.493 8	3.9	0.000 2	0.500 0
1.2	0.194 2	0.384 9	2.6	0.013 6	0.495 3	4.0	0.000 1	0.500 0
1.3	0.171 4	0.403 2	2.7	0.010 4	0.496 5			

Nota: Con el término área se hace referencia a la superficie entre $z = 0$ y $z =$ valor en la tabla. Así, el área comprendida entre $z = 0$ y $z = 1.4$ es de 0.419 2. El área comprendida entre $z = -0.7$ y $z = 0$ es la misma que entre $z = 0$ y $z = 0.7$. El área entre $z = -0.5$ y $z = +0.3$ es (0.191 5 + 0.007 9) = 0.309 4. El área total entre $z = -\infty$ y $z = +\infty$ es la unidad. En cualquier edición del *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, Fla.: CRC Press) puede consultarse una tabla más completa.

EJEMPLO: Curva de Gauss

Supongamos que el fabricante ofrece reemplazar sin cargos cualquier lámpara que se funda en menos de 600 horas de uso. ¿Qué proporción de las lámparas debe reservar para reposición?

Para contestar esta pregunta, expresemos el intervalo deseado como múltiplo de la desviación estándar. Después, busquemos el área correspondiente al intervalo empleando la Tabla 4-1. El número 600 es $(845.2 - 600)/94.2 = 2.60$ veces la desviación estándar. En la Tabla 4-1, el área bajo la curva entre el valor promedio y -2.60 desviaciones estándares es 0.495 3. Puesto que el área total desde $-\infty$ hasta el valor medio es de 0.500 0, la que se extiende desde $-\infty$ hasta -2.60 debe ser igual a 0.004 7. Esto significa que el área situada a la izquierda de 600 horas en la Fig. 4-1 sólo representa 0.47% del área total situada bajo la curva normal de error. Se espera que sólo 0.47% de las lámparas fallen en menos de 600 horas de uso.

EJEMPLO: Más sobre la Curva de Gauss

¿Qué proporción de las lámparas se espera que tenga vida útil comprendida entre 900 y 1 000 horas?

Para contestar esta pregunta *es necesario encontrar la fracción del área de la curva de Gauss comprendida entre $x = 900$ y $x = 1\,000$ horas.* Cuando $x = 900$, $z = (900 - 845.2)/94.2 = 0.582$. Cuando $x = 1\,000$, $z = (1\,000 - 845.2)/94.2 = 1.643$. La Fig. 4-4 indica que podemos encontrar el área comprendida entre 900 y 1 000 horas determinando primero el área comprendida entre $\bar{x}$ y 1 000 horas y luego restando el área comprendida entre $\bar{x}$ y 900 horas.

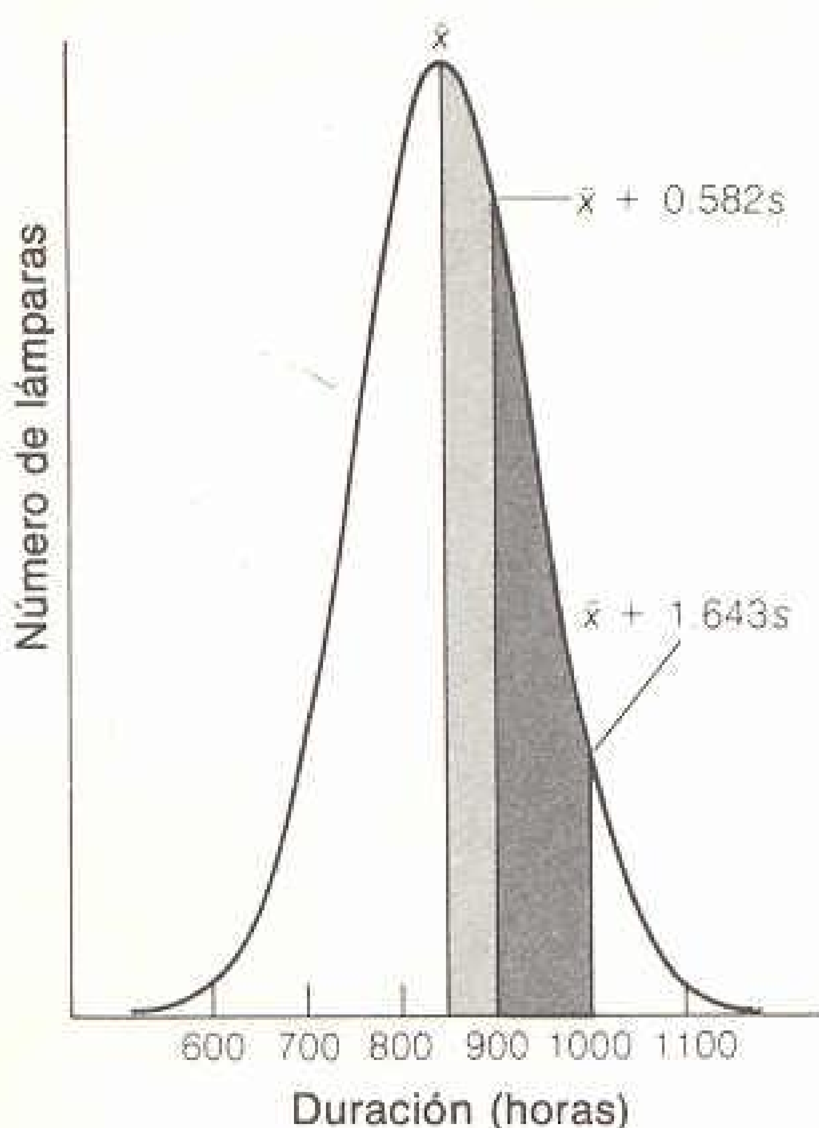


Figura 4-4
Uso de la curva de Gauss para encontrar la proporción de lámparas eléctricas cuya duración se encuentra entre 900 y 1 000 horas.

Puede utilizarse la Tabla 4-1 para encontrar el área desde x hasta 900 horas (z = 0.582) como sigue. El área hasta z = 0.5 es de 0.191 5. El área hasta z = 0.6 es de 0.225 8. Es posible estimar el área hasta 0.582 por *interpolación lineal:*

$$\begin{array}{l}\text{Área entre } z = 0.500 \\ \text{y } z = 0.582\end{array} = \underbrace{\left(\frac{0.582 - 0.500}{0.600 - 0.500}\right)}_{\substack{\text{Fracción del} \\ \text{intervalo entre} \\ z = 0.5 \text{ y } z = 0.6}} \underbrace{(0.225\,8 - 0.191\,5)}_{\substack{\text{Área entre} \\ z = 0.5 \text{ y } z = 0.6}} = 0.028\,1$$

Área entre 0 y 0.582 = área entre 0 y 0.5 + área entre 0.5 y 0.582

$$= 0.191\,5 + 0.028\,1 = 0.219\,6$$

A fin de encontrar el área entre x y 1 000 horas (z = 1.643) se interpola entre z = 1.6 y z = 1.7 para hallar

$$\text{Área entre 0 y } 1.643 = 0.4496$$

El área entre 900 y 1 000 horas es 0.449 6 − 0.219 6 = 0.230 0. Esto significa que 23% de las lámparas tienen duración esperada comprendida entre 900 y 1 000 horas.

La importancia de la desviación estándar radica en que mide el ancho de la curva normal de error. Cuanto más grande sea σ, tanto más ancha será la curva. Para una curva de Gauss (como la de la Fig. 4-3), 68.3% del área bajo la curva se sitúa en el intervalo $\mu \pm 1\sigma$. Es decir, se espera que más de dos tercios de las mediciones se encuentren en el intervalo definido por una desviación estándar de cada lado de la media. Asimismo, en una curva normal de error 95.5% del área se encuentra en el intervalo $\mu \pm 2\sigma$, y 99.7% cae en el intervalo $\mu \pm 3\sigma$ (Tabla 4-1).

Intervalo	Porcentaje de medidas
$\mu \pm 1\sigma$	68.3
$\mu \pm 2\sigma$	95.5
$\mu \pm 3\sigma$	99.7

Supongamos que se usan dos métodos experimentales diferentes para determinar el porcentaje de azufre en un carbón: El método A tiene desviación estándar de 0.4%, y el B, de 1.1%. Podemos esperar que dos tercios de las determinaciones realizadas con el método A se encuentren en los límites de 0.4% a cada lado de la media. Con el método B, dos tercios de las determinaciones se encontrarán en los límites de 1.1% a cada lado de la media.

4-2 LA *t* DE STUDENT

La *t* de Student es un valioso auxiliar estadístico que se utiliza para medir probabilidad. Se usa principalmente para expresar intervalos de confianza y para comparar los resultados de diferentes experimentos.

Intervalos de Confianza

A partir de un número limitado de mediciones es imposible encontrar la media real de la población, μ, o la desviación estándar real, σ. Lo que podemos determinar son $\bar{x}$ y s, la media y la desviación estándar de la muestra, respectivamente. El **intervalo de confianza** expresa que la media real, μ, debe probablemente situarse a cierta distancia de la media medida, $\bar{x}$. El intervalo de confianza de μ está dado por

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \tag{4-6}$$

donde s es la desviación estándar medida, n es la cantidad de observaciones, y t es un número denominado t de Student. En la Tabla 4-2 se presentan valores de t para diversos grados de confianza.

"Student" era el seudónimo de W. S. Gossett, quien publicó el trabajo clásico sobre este tema (*Biometrika,* 6, 1 [1908]). Su patrono, las Guinness Breweries de Irlanda, restringió las publicaciones por motivos de propiedad. Debido a la importancia de su trabajo, Gossett obtuvo autorización para publicarlo con un seudónimo.

EJEMPLO: Intervalo de Confianza

Supongamos que mediante análisis repetidos se han encontrado los siguientes valores de contenido porcentual de carbohidrato en una glicoproteína (una proteína con azúcares unidos a ella): 12.6, 11.9, 13.0, 12.7 y 12.5. Encontrar los intervalos de confianza en los niveles de probabilidad de 50 y 95% para el contenido de carbohidrato.

Primero se calcula $\bar{x} = 12.5_4\%$ y $s = 0.4_0\%$ para las cinco determinaciones. A fin de calcular el intervalo de confianza al nivel de 50%, se busca el valor de t en la Tabla 4-2, en la columna del 50% y en el renglón correspondiente a *cuatro* grados de libertad. (Recuérdese que los grados de libertad son $n - 1$.) El valor de t es 0.741, por lo que el intervalo de confianza al nivel de 50% es

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12.5_4 \pm \frac{(0.741)(0.4_0)}{\sqrt{5}} = 12.5_4 \pm 0.1_3$$

El intervalo de confianza al nivel de 95% es

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12.5_4 \pm \frac{(2.776)(0.4_0)}{\sqrt{5}} = 12.5_4 \pm 0.5_0$$

Estos cálculos significan que hay 50% de probabilidades de que la media real, μ, se encuentre en el intervalo que va de 12.0_4 a 13.0_4.

EJEMPLO: ¿Están los Resultados "Demasiado Alejados" del Valor Esperado?

Supongamos que se desea comprobar la validez de una nueva técnica analítica. Se prepara una muestra que contiene 0.031 9% de Ni y se analiza cuatro veces con la nueva técnica.

TABLA 4-2

Valores de la t de Student

	Nivel de confianza (%)				
Grados de libertad	50	80	90	95	99
1	1.000	3.078	6.314	12.706	63.657
2	0.816	1.886	2.920	4.303	9.925
3	0.765	1.638	2.353	3.182	5.841
4	0.741	1.533	2.132	2.776	4.604
5	0.727	1.476	2.015	2.571	4.032
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.707
7	0.711	1.415	1.895	2.365	3.500
8	0.706	1.397	1.860	2.306	3.355
9	0.703	1.383	1.833	2.262	3.250
10	0.700	1.372	1.812	2.228	3.169
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.947
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.845
∞	0.674	1.282	1.645	1.960	2.576

Nota: Al calcular intervalos de confianza, es posible sustituir s por σ en la ecuación 4-6 si se tiene mucha experiencia en el manejo de un método en particular y por tanto se ha determinado la desviación estándar poblacional "real". Si se emplea σ en vez de s, el valor de t para la ecuación 4-6 proviene del renglón inferior de la Tabla 4-2.

Se obtienen los valores 0.032 9, 0.032 2, 0.033 0 y 0.032 3. ¿Da este método un valor "significativamente" más alto que el valor conocido?

A fin de contestar esta pregunta podemos calcular el valor de μ para varios intervalos de confianza. Primero se calculan $\bar{x} = 0.032\ 6_0$ y $s = 0.000\ 4_1$. Sustituyendo estos valores en la ecuación 4-6 se tiene

$$90\% \text{ de confianza:} \quad \mu = 0.032\ 6_0 \pm \frac{(2.353)(0.000\ 4_1)}{\sqrt{4}} = 0.032\ 6_0 \pm 0.000\ 4_8$$

$$95\% \text{ de confianza:} \quad \mu = 0.032\ 6_0 \pm \frac{(3.182)(0.000\ 4_1)}{\sqrt{4}} = 0.032\ 6_0 \pm 0.000\ 6_5$$

$$99\% \text{ de confianza:} \quad \mu = 0.032\ 6_0 \pm \frac{(5.841)(0.000\ 4_1)}{\sqrt{4}} = 0.032\ 6_0 \pm 0.001\ 1_9$$

El valor conocido, 0.031 9%, se sitúa aproximadamente en el límite del intervalo de confianza en el nivel de 95% (el cual cubre el intervalo $0.032\ 6_0 \pm 0.000\ 6_5 = 0.031\ 9_5$ a $0.033\ 2_5$). Por lo tanto, se puede tener 95% de confianza en que el nuevo método produce un valor alto. Esto significa que si $\mu = 0.031\ 9$, el valor $\bar{x} = 0.032\ 6$ se observará solamente en 5% de los experimentos. La probabilidad es 19 entre 20 de que μ sea realmente mayor que 0.031 9 para el nuevo método. Puesto que 0.031 9 se encuentra en el intervalo de confianza al nivel de 99% ($0.031\ 4_1$ a $0.033\ 7_9$), no se puede tener la certeza al nivel de 99% de que el nuevo método produce un resultado alto.

Las pruebas estadísticas sólo indican probabilidades. No eximen de la responsabilidad de interpretar los resultados. Es posible que el lector se interese ahora en el Recuadro 4-1.

Las pruebas estadísticas no eliminan la obligación de tomar finalmente la decisión de aceptar o rechazar una conclusión. Las pruebas estadísticas sólo proporcionan orientación expresada en la forma de probabilidades. En el ejemplo anterior, probablemente sería razonable concluir que los valores obtenidos con el nuevo método son sistemáticamente altos. Sin embargo, dado que el análisis estadístico anterior se basó en sólo cuatro valores, sería conveniente repetir varias veces más el análisis químico para confirmar la conclusión.

Comparación de Medias

Algunas veces se requiere comparar los resultados de dos pruebas a fin de saber si son "iguales" o diferentes". Para ello, se aplica la **prueba t** utilizando la t de Student. En la exposición que sigue se supone que la desviación estándar de la población (σ) para cada método es esencialmente la misma.

Comparación de Mediciones Repetidas

Para los dos conjuntos de datos se calcula un valor de t mediante la fórmula

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \qquad (4\text{-}7)$$

donde

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{\text{conj. 1}} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{\text{conj. 2}} (x_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \qquad (4\text{-}8)$$

Recuadro 4-1 LA t DE STUDENT Y LA LEY

En este punto, el lector habrá comenzado a apreciar que el conocimiento de la incertidumbre asociada a un resultado es tan importante como el resultado mismo. Con toda claridad, el significado de 1.083 ±0.007 y el de $1.0_{83} \pm 0.4_{17}$ son muy diferentes.

Como persona que deducirá o utilizará resultados analíticos, considere la advertencia publicada en un informe titulado "Principios de análisis ambiental":†

> Los químicos analíticos siempre deben insistir al público que **la característica más importante de cualquier resultado obtenido de una o más mediciones analíticas es una formulación apropiada de su intervalo de incertidumbre.** Los abogados suelen intentar hacer de lado la costumbre y tratan de obtener declaraciones absolutas; por tanto, debe definirse claramente un intervalo de incertidumbre en los casos que impliquen litigios, procedimientos judiciales o ambas cosas. De lo contrario, por ejemplo un valor de 1.001 sin una incertidumbre especificada puede considerarse legalmente que rebasa un nivel permisible de 1.

† L. H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, Jr., R. A. Libby, J. K. Taylor y G. Wentler, *Anal. Chem.*, **55**, 2210 (1983).

El valor de s es una desviación estándar *combinada* que se obtiene con las dos series de datos. El valor de t obtenido a partir de la ecuación 4-7 debe compararse con el valor de t de la Tabla 4-2 para $n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad. *Si el valor de t calculado es mayor que el valor tabulado, las dos series de resultados son significativamente diferentes para el nivel de confianza considerado.*

Si $t_{calculada} > t_{tabulada}$, la diferencia es significativa

EJEMPLO: ¿Son Diferentes Dos Medias a un Nivel de Confianza de 95%?

El compuesto radiactivo $^{14}CO_2$ puede utilizarse como señalador o trazador para estudiar el metabolismo en los vegetales. Supongamos que un compuesto aislado de una planta presentó decaimiento radiactivo de 28, 32, 27, 39 y 40 cuentas por minuto. Una muestra testigo no radiactiva utilizada para medir las cuentas por ruido de fondo del radiodetector (debidas al ruido eléctrico y a las radiaciones de fondo) produjo 28, 21, 28 y 20 cuentas por minuto. Resulta entonces que el compuesto aislado produce un número de cuentas mayor que el ruido de fondo. ¿Podemos tener 95% de seguridad de que el compuesto es efectivamente radiactivo?

Los promedios de los dos conjuntos de datos son respectivamente $33._2$ y $24._2$ cuentas por minuto. El valor de s combinada se calcula a partir de la ecuación 4-8 como sigue:

$$s = \sqrt{\frac{\begin{array}{c}(28 - 33._2)^2 + (32 - 33._2)^2 + (27 - 33._2)^2 + (39 - 33._2)^2 + (40 - 33._2)^2 \\ + (28 - 24._2)^2 + (21 - 24._2)^2 + (28 - 24._2)^2 + (20 - 24._2)^2\end{array}}{5 + 4 - 2}}$$

$$= 5._4$$

De la ecuación 4-7 se obtiene entonces

$$t = \frac{33._2 - 24._2}{5._4}\sqrt{\frac{5 \times 4}{5 + 4}} = 2._{48}$$

El valor de t calculado es mayor que el de 2.365 de la Tabla 4-2 para siete grados de libertad y 95% de confianza. Por lo tanto, podemos tener 95% de confianza de que la radiación observada es mayor que la de fondo, y que se ha incorporado al compuesto ^{14}C, radiactivo. Obsérvese que el valor de t calculado (2.48) es menor que el valor de t para el nivel de confianza de 99% (3.500). Por lo tanto, la probabilidad de que los dos conjuntos de mediciones de radiación (cuentas) sean diferentes se sitúa entre 95 y 99%.

Comparación de Diferencias Individuales

Supóngase que el contenido de colesterol de seis muestras de plasma sanguíneo humano se mide por dos técnicas diferentes. Los resultados se presentan en la Tabla 4-3. Cada una de las seis muestras de plasma es distinta, con distinto contenido de colesterol. El método B da un resultado menor que el del método A en cinco de las seis muestras. ¿Es el método B sistemáticamente distinto del método A?

Para contestar esta pregunta, se efectúa una prueba t con las *diferencias* individuales entre los resultados para cada muestra:

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d}\sqrt{n} \tag{4-9}$$

donde

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \tag{4-10}$$

La cantidad $\bar{d}$ es la diferencia promedio entre los métodos A y B, y n es el número de pares de datos (seis en este caso). Para los resultados de la Tabla 4-3, la desviación estándar de las diferencias (s_d) se calcula como sigue:

$$s_d = \sqrt{\frac{(0.04 - 0.06_0)^2 + (-0.16 - 0.06_0)^2 + (0.17 - 0.06_0)^2 + (0.17 - 0.06_0)^2 + (0.04 - 0.06_0)^2 + (0.10 - 0.06_0)^2}{6-1}}$$

$$= 0.12_2$$

Introduciendo este valor en la ecuación 4-9 se obtiene

$$t = \frac{0.06_0}{0.12_2}\sqrt{6} = 1.20$$

A partir de la Tabla 4-2, para $6 - 1 = 5$ grados de libertad, se tiene:

t(50% de confianza) = 0.727
t(80% de confianza) = 1.476

El valor calculado de t (= 1.20) se sitúa entre los valores tabulados de t para 50 y 80% de confianza y cinco grados de libertad en la Tabla 4-2. Esto es, hay más de 50% de probabilidad, pero menos de 80%, de que los dos métodos sean sistemáticamente diferentes. Sería razonable concluir que las dos técnicas *no* son significativamente distintas.

TABLA 4-3
Comparación de dos métodos para medir colesterol

	Contenido de colesterol (g(L)		
Muestra de plasma	Método A	Método B	Diferencia (d_i)
1	1.46	1.42	0.04
2	2.22	2.38	−0.16
3	2.84	2.67	0.17
4	1.97	1.80	0.17
5	1.13	1.09	0.04
6	2.35	2.25	0.10
			$\bar{d} = +0.06_0$

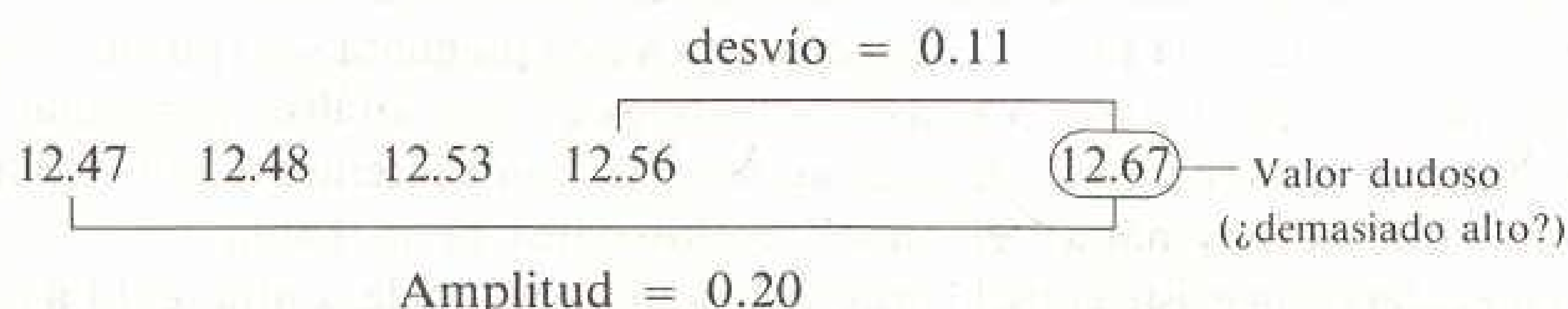
Al aplicar pruebas t, la mayoría de las personas consideran que las diferencias son significativas cuando ocurren en el intervalo de confianza de 90 a 95%. Un nivel de confianza de 99% se considera altamente significativo.

4-3 MANEJO DE DATOS DUDOSOS

A veces, un dato parece ser incongruente respecto a los demás. Cuando esto ocurre, es necesario decidir si se conserva el punto sospechoso o se descarta por no ser fiable. Para ayudar a tomar esta decisión se utiliza la prueba Q.

Consideremos los cinco resultados 12.53, 12.56, 12.47, 12.67 y 12.48. ¿Es 12.67 un "punto defectuoso"? Para aplicar la prueba Q se ordenan los datos en forma creciente y se calcula Q, que se define como

$$Q = \frac{\text{desvío}}{\text{amplitud}} \tag{4-11}$$



El **desvío** es la diferencia entre el punto cuestionado y el valor más cercano.

Cuando Q (observada) > Q (tabulada), se debe desechar el punto dudoso.

Si Q (observada) > Q (tabulada), el punto incongruente debe desecharse. Para los números anteriores, $Q = 0.11/0.20 = 0.55$. Haciendo referencia a la Tabla 4-4, se ve que el valor crítico de Q para el nivel de confianza de 90% es 0.64. *Puesto que el valor de Q observado es menor que el tabulado, el punto sospechoso debe conservarse.* Esto es, hay más de 10% de probabilidad de que el valor 12.67 pertenezca a la misma población que los otros cuatro números.

La prueba Q es bastante estricta y no es particularmente útil en el caso de series pequeñas de datos (n < 5). Si uno se empeña en conservar cualquier punto que tenga más de 10% de probabilidad de ser válido, se corre el riesgo de acumular algunos datos "malos". *El buen sentido y la resolución para repetir un experimento suelen ser más apreciables que cualquier prueba estadística.*

Deben aplicarse criterios de sentido común para desechar datos.

En la Tabla 4-5 se presentan algunos datos reales de un análisis espectrofotométrico. En este análisis se produce un color cuya intensidad es proporcional a la cantidad de una proteína presente en la muestra. Al observar los tres valores de absorbancia para cada tamaño de muestra, se aprecia que el valor 0.392 parece salirse francamente de línea y debe ser desechado. Los valores de absorbancia de la Tabla 4-5 indican que el intervalo para la muestra de 15 μg es mucho más grande que el de las otras muestras. El valor 0.392 es inconsistente con los otros valores observados para la misma muestra. La relación casi lineal entre los valores promedio de absorbancia hasta la muestra de 20 μg indica que el valor 0.392 es erróneo (Fig. 4-5).

Tabla 4-4
Valores de Q para rechazo de datos

Q (90% de confianza)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
Número de observaciones	3	4	5	6	7	8	9	10

Nota: Q = desvío/amplitud. Si Q (observada) > Q (tabulada), el valor dudoso puede rechazarse con 90% de confianza.

Fuente: R. B. Dean y W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, 23, 636 (1951). En este artículo también se presentan útiles "recetas" encaminadas a estimar rápidamente parámetros estadísticos para conjuntos pequeños de datos ($n \le 10$).

Tabla 4-5
Lecturas espectrofotométricas para análisis de proteínas por el método de Lowry

Muestra (μg)	Absorbancia de tres muestras independientes			Amplitud de variación	Promedio de los datos
0	0.099	0.099	0.100	0.001	0.099_3
5	0.185	0.187	0.188	0.003	0.188_7
10	0.282	0.272	0.272	0.010	0.275_3
15	0.392	0.345	0.347	0.047	0.361_2
20	0.425	0.425	0.430	0.005	0.426_7
25	0.483	0.488	0.496	0.013	0.489_0

Es razonable preguntarse si los tres valores de absorbancia para la muestra de 25 μg son bajos por alguna razón desconocida, puesto que este punto se sitúa por debajo de la recta en la Fig. 4-5. La respuesta a esta pregunta sólo puede encontrarse repitiendo el experimento. Varias repeticiones de este análisis particular revelan que el punto que corresponde a 25 μg se sitúa constantemente por debajo de la recta, y que no hay nada "erróneo" en los datos de la Tabla 4-5.

¿Qué diferencia existe entre la prueba Q y un intervalo de confianza? La respuesta es que el intervalo es relativo a la *media*, mientras que la prueba Q se aplica a los datos individuales. Para los cinco puntos 12.53, 12.56, 12.47, 12.67 y 12.48, se encuentra que $\bar{x} = 12.54_2$, $s = 0.08_0$ y

$$90\% \text{ de confianza:} \quad \mu = 12.54_2 \pm 0.07_6$$

La t de Student indica que hay *menos* de 10% de probabilidad de que la media se encuentre por arriba de $12.54_2 + 0.07_6 = 12.61_8$. La prueba Q revela que hay *más* de 10% de probabilidad de que el valor individual 12.67 pertenezca a la serie de datos, y se distingue de los otros puntos sólo por efecto del error aleatorio.

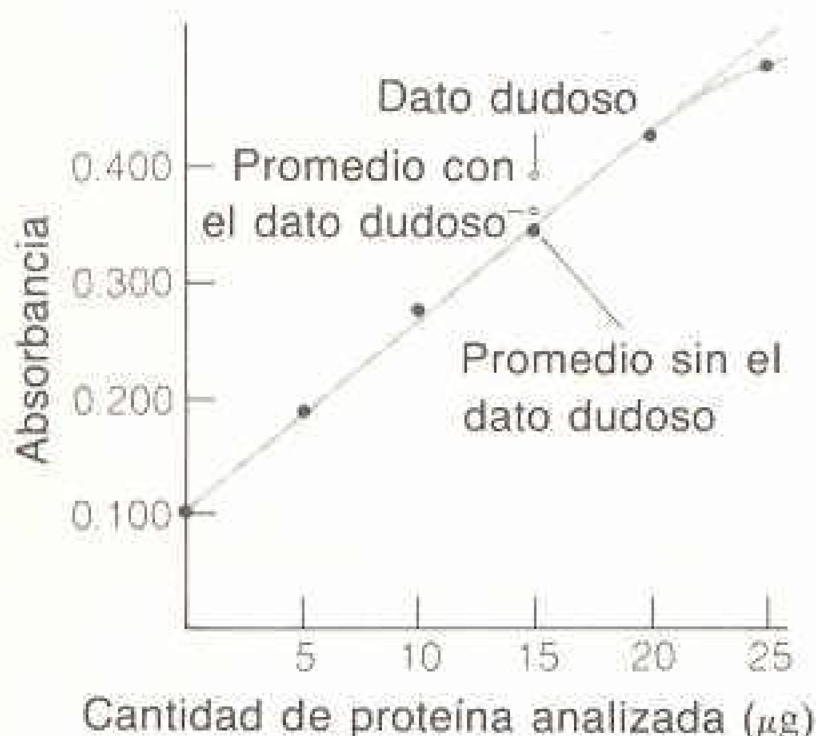


Figura 4-5
Gráfica de los valores promedio de absorbancia de la Tabla 4-5.

4-4 CÓMO ENCONTRAR LA "MEJOR" RECTA

A menudo se busca trazar la "mejor" línea recta que pase a través de una serie de puntos experimentales en una gráfica, como se muestra en la Fig. 4-5. En esta sección se presenta un recurso muy importante para encontrar dicha "mejor" recta.

Método de Mínimos Cuadrados

En el método de mínimos cuadrados se supone que los errores en los valores tomados como ordenadas (valores y) son sustancialmente mayores que los errores en los valores de las abscisas (valores x).† Frecuentemente se cumple esta

† Un sobresaliente y ameno artículo en el que se ilustra cómo aplicar un procedimiento sencillo de mínimos cuadrados a muchos problemas no lineales complicados es el de R. de Levie, *J. Chem. Ed.*, **63** 11 (1986). El caso en el cual ambas coordenadas (x, y) tienen considerable incertidumbre se aborda de manera muy agradable en el artículo de D. York, *Can. J. Phys.*, **44**, 1079 (1966) y el de J. A. Irvin y T. I. Quickenden, *J. Chem. Ed.*, **69**, 711 (1983). Una introducción general al ajuste de curvas por mínimos cuadrados empleando una computadora es el artículo de W. E. Wentworth, *J. Chem. Ed.*, **42**, 96, 162 (1965). Dos artículos en los que se trata la significancia estadística de los parámetros de mínimos cuadrados son los de M. D. Pattengill y D. E. Sands, *J. Chem. Ed.*, **56**, 244 (1979) y E. Heilbronner, *J. Chem. Ed.*, **56**, 240 (1979).

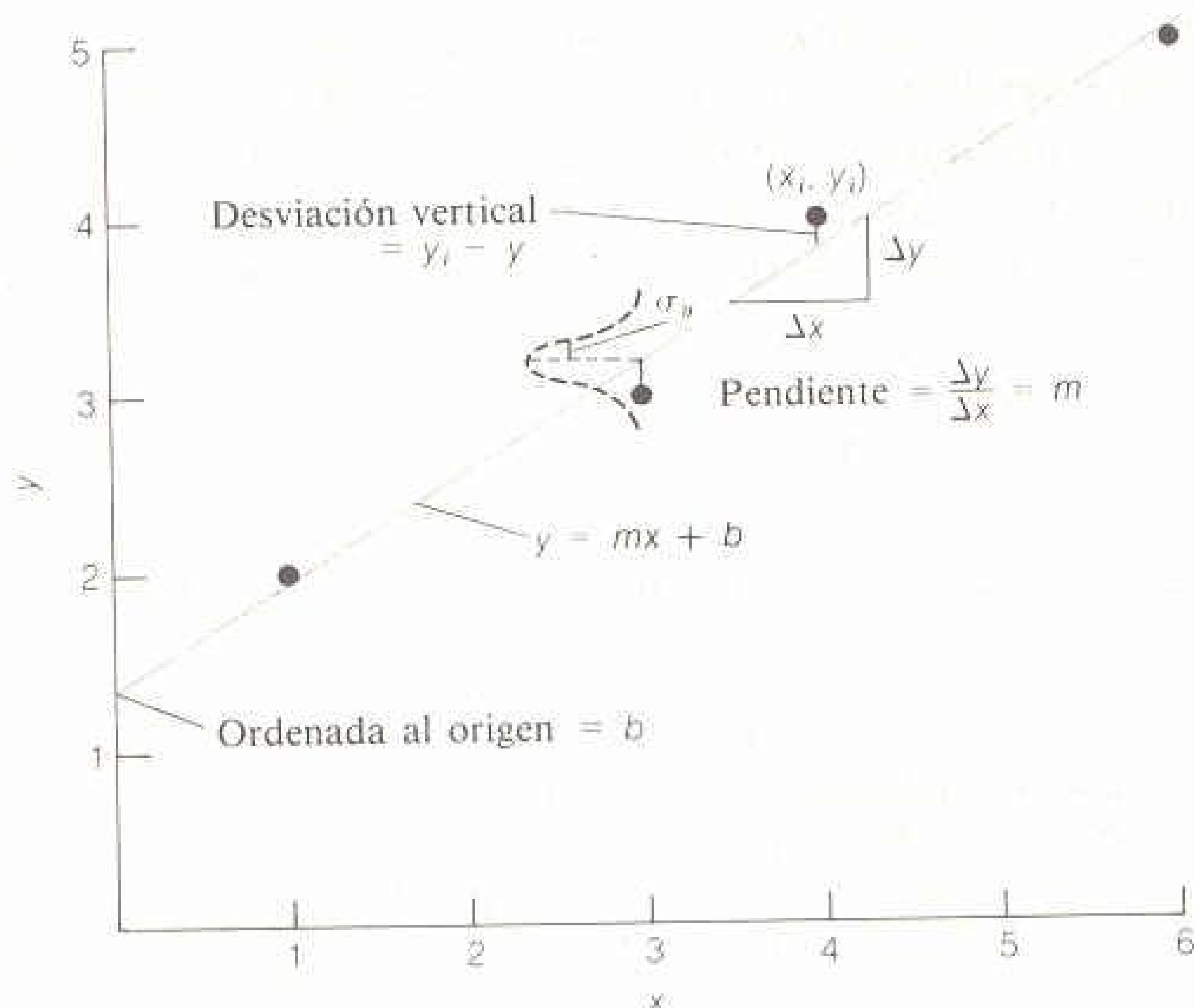


Figura 4-6
Ejemplo de ajuste de una curva por mínimos cuadrados. Los puntos (1, 2) y (6, 5) no se sitúan exactamente sobre la línea continua, pero están demasiado cerca de ella para que se aprecien sus desviaciones. La curva de Gauss representada en el punto (3, 3) es una indicación esquematizada del hecho de que cada valor de y_i se distribuye de manera normal alrededor de la línea recta. Esto es, el valor más probable de y cae en la recta, pero existe una probabilidad definida de que el valor de y medido se encuentre a cierta distancia de ella.

condición, como ocurre en el caso de la Fig. 4-5, puesto que las variaciones de absorbancia son generalmente mucho mayores que las incertidumbres en las concentraciones. Una segunda suposición es que las incertidumbres (desviaciones estándares) de todos los valores de ordenadas son similares entre sí.

Supongamos que se desea trazar la mejor recta a través de los puntos de la Fig. 4-6 minimizando las desviaciones (o separaciones) verticales entre los puntos y la línea. El motivo de minimizar solamente las desviaciones verticales es la suposición de que las incertidumbres en los valores de las ordenadas son mucho mayores que las incertidumbres en las abscisas.

Sea la ecuación de la línea recta

$$y = mx + b \tag{4-12}$$

La ecuación de la recta se expone en el Apéndice B.

donde m es la **pendiente** y b es la **ordenada al origen.** La desviación vertical para el punto (x_i, y_i) está dada por $y_i - y$, donde y es la ordenada del punto perteneciente a la recta en el cual $x = x_i$.

$$\text{Desviación vertical} = d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b) \tag{4-13}$$

Algunas de las desviaciones son positivas, y otras, negativas. Puesto que se desea minimizar la magnitud de las desviaciones independientemente de sus signos, es posible elevar al cuadrado todas las desviaciones de manera que se tengan sólo cantidades positivas:

$$d_i^2 = (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - b)^2 \tag{4-14}$$

Dado que se busca minimizar los cuadrados de las desviaciones, el procedimiento se denomina método de mínimos cuadrados. Es posible demostrar que cuando se minimizan los cuadrados de las desviaciones (en lugar de simplemente sus magnitudes), ello equivale a suponer que el conjunto de valores y constituye la serie más probable de datos.

Para encontrar los valores de m y de b que minimizan la suma de los cuadrados de las desviaciones verticales se requieren algunos cálculos que aquí se omiten. Se expresa la solución final para la pendiente y la ordenada al origen en términos de **determinantes**, los cuales constituyen una forma gráfica de expresar algunos productos. El determinante $\begin{vmatrix} e & f \\ g & h \end{vmatrix}$ tiene el valor $eh - fg$. Así, por ejemplo,

$$\begin{vmatrix} 6 & 5 \\ 4 & 3 \end{vmatrix} = 6 \times 3 - 5 \times 4 = -2 \tag{4-15}$$

La pendiente y la ordenada al origen de la "mejor" recta son

Pendiente y ordenada al origen de mínimos cuadrados

$$m = \begin{vmatrix} \sum x_i y_i & \sum x_i \\ \sum y_i & n \end{vmatrix} \div D \tag{4-16}$$

$$b = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum x_i y_i \\ \sum x_i & \sum y_i \end{vmatrix} \div D \tag{4-17}$$

donde el número D está dado por

$$D = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{vmatrix} \tag{4-18}$$

y n es el número de puntos.

Se aplican ahora las ecuaciones 4-16 y 4-17 a los puntos de la Fig. 4-6 para encontrar la pendiente y la ordenada al origen de la mejor recta que pasa por los cuatro puntos. Los cálculos se presentan en la Tabla 4-6. Tomando en cuenta que $n = 4$ e introduciendo las distintas sumatorias en los determinantes de las ecuaciones 4-16, 4-17 y 4-18, se tiene

$$m = \begin{vmatrix} 57 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} = \frac{32}{52} = 0.615\,38 \tag{4-19}$$

$$b = \begin{vmatrix} 62 & 57 \\ 14 & 14 \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} = \frac{70}{52} = 1.346\,15 \tag{4-20}$$

Por lo cual la ecuación de la mejor línea recta que pasa por los puntos de la Fig. 4-6 es

$$y = 0.615\,38x + 1.346\,15 \tag{4-21}$$

Tabla 4-6
Cálculos para el análisis de mínimos cuadrados

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	$d_i\ (= y_i - mx_i - b)$	d_i^2
1	2	2	1	0.038 47	0.001 479 9
3	3	9	9	−0.192 29	0.036 975
4	4	16	16	0.192 33	0.036 991
6	5	30	36	−0.038 43	0.001 476 9
$\sum x_i = 14$	$\sum y_i = 14$	$\sum x_i y_i = 57$	$\sum(x_i^2) = 62$		$\sum(d_i^2) = 0.076\,923$

El problema de saber cuántas cifras significativas deben asociarse con m y b se pospone hasta cuando se calculen las incertidumbres en la pendiente y la ordenada al origen, en la siguiente sección.

¿Qué Confiabilidad Tienen los Parámetros de los Mínimos Cuadrados?

Para estimar las incertidumbres (expresadas como desviaciones estándares) en la pendiente y la ordenada al origen, es necesario efectuar un análisis de incertidumbres con las ecuaciones 4-16 y 4-17. Puesto que las incertidumbres en m y b están relacionadas con las incertidumbres en las mediciones de cada valor de y, primero se requiere estimar la desviación estándar que describe a la población de valores de y. Esta desviación estándar, σ_y, caracteriza a la pequeña curva de Gauss representada en la Fig. 4-6.

Se estimará σ_y, la desviación estándar poblacional de todos los valores de y, mediante el cálculo de s_y, la desviación estándar para los cuatro valores medidos de y. La desviación de cada valor de y_i respecto al centro de su curva de Gauss es simplemente $d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b)$ (ecuación 4-13). La desviación estándar de estas desviaciones verticales está dada por una ecuación análoga a la 4-2:

$$\sigma_y \approx s_y = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{\text{grados de libertad}}} \tag{4-22}$$

Sin embargo, la desviación promedio, $\bar{d}$, es nula para la mejor línea recta. Así, el numerador de la ecuación 4-22 se reduce a $\Sigma(d_i^2)$.

El número de grados de libertad es la cantidad de elementos independientes de información disponibles. En la ecuación 4-2, los grados de libertad se fijaron en $n - 1$. La razón fundamental de esto es que se empieza con n grados de libertad, pero se "pierde" o "consume" uno al determinar el valor promedio ($\bar{x}$). Es decir, solamente hay disponibles $n - 1$ elementos de información además del valor promedio. Si se conocen $n - 1$ valores y también se conoce el valor promedio, es posible calcular entonces el n-ésimo valor.

Si se conocen $\bar{x}$ y $n - 1$ para los valores individuales, es posible calcular el n-ésimo valor. Por tanto, el problema sólo tiene $n - 1$ grados de libertad una vez que se conoce $\bar{x}$.

¿Cómo se aplica esto en el caso de la ecuación 4-21? Comenzamos con n puntos. Sin embargo, dos grados de libertad se "consumieron" al determinar la pendiente y la ordenada al origen de la mejor recta. De este modo, los grados de libertad se expresan como $n - 2$. La ecuación 4-22 debe escribirse

$$\sigma_y \approx s_y = \sqrt{\frac{\sum(d_i^2)}{n - 2}} \tag{4-23}$$

donde d_i se obtiene con la ecuación 4-13.

En el análisis de incertidumbres para las ecuaciones 4-16 y 4-17 se emplean los métodos descritos en el Apéndice C. Se obtienen los siguientes resultados:

Desviación estándar de la pendiente y la ordenada al origen

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma_y^2 n}{D} \tag{4-24}$$

$$\sigma_b^2 = \frac{\sigma_y^2 \sum(x_i^2)}{D} \tag{4-25}$$

donde σ_m es la desviación estándar estimada para la pendiente, σ_b lo es para la ordenada al origen, σ_y está dada por la ecuación 4-23, y D se calcula con la ecuación 4-18.

Finalmente, ahora podemos abordar el problema de las cifras significativas para la pendiente y la ordenada al origen de la recta de la Fig. 4-6. En la Tabla 4-6 puede verse que $\Sigma(d_i^2) = 0.076\,923$. Sustituyendo este valor en la ecuación 4-23 se obtiene

$$\sigma_y^2 \approx s_y^2 = \frac{0.076\,923}{4-2} = 0.038\,462 \tag{4-26}$$

Ahora es posible sustituir valores numéricos en las ecuaciones 4-24 y 4-25 para tener

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma_y^2 n}{D} = \frac{(0.038\,462)(4)}{52} = 0.002\,958\,6 \tag{4-27}$$

$$\sigma_b^2 = \frac{\sigma_y^2 \sum(x_i^2)}{D} = \frac{(0.038\,462)(62)}{52} = 0.045\,859 \tag{4-28}$$

o bien

$$\sigma_m = 0.054\,39 \qquad \text{y} \qquad \sigma_b = 0.214\,15$$

Combinando los resultados para m, σ_m, b y σ_b se puede escribir

La primera cifra sujeta a incertidumbre es la última cifra significativa.

$$\text{Pendiente:} \qquad \begin{matrix} 0.615\,38 \\ \pm 0.054\,39 \end{matrix} = 0.62 \pm 0.05$$

$$\text{Ordenada al origen:} \qquad \begin{matrix} 1.346\,15 \\ \pm 0.214\,15 \end{matrix} = 1.3 \pm 0.2$$

donde las incertidumbres representan una desviación estándar. La elección de la última cifra significativa de la pendiente y de la ordenada al origen depende de la posición decimal del primer dígito de la desviación estándar. *La primera cifra sujeta a incertidumbre es la última cifra significativa.*

Ejemplo Práctico de Aplicación del Método de Mínimos Cuadrados

¿Para qué sirve todo esto? Un caso de aplicación real del análisis por mínimos cuadrados es cuando se determina la concentración de proteína utilizando los valores de absorbancia de la Tabla 4-5. Para obtener los valores presentados en esa tabla, se realizaron análisis de una serie de patrones o estándares con contenido de proteína conocido. Cada patrón presenta cierta absorbancia medida con un espectrofotómetro. La Fig. 4-5 indica que las lecturas de los patrones que contienen de 0 a 20 μg de proteína se encuentran aparentemente en una línea recta. Estos patrones producen los 14 valores de absorbancia de la Tabla 4-5, excepto el valor 0.392. Utilizando estos 14 valores, se calculan los parámetros de mínimos cuadrados para la Fig. 4-5:

$$m = 0.016\,3_0 \qquad \sigma_m = 0.000\,2_2 \quad b = 0.104_0 \qquad \sigma_b = 0.002_6 \qquad \sigma_y = 0.005_9$$

Supóngase ahora que la absorbancia de una muestra problema es 0.246. ¿Cuántos microgramos de proteína contiene y cuál es la incertidumbre asociada al resultado? Obsérvese que en la Fig. 4-5 las absorbancias corresponden al eje de ordenadas,

y los microgramos de proteína, al eje de abscisas. Despejando la concentración se tiene

$$x = \frac{y-b}{m} = \frac{0.246\,(\pm 0.005_9) - 0.104_0\,(\pm 0.002_6)}{0.016\,3_0\,(\pm 0.000\,2_2)}$$

$$= \frac{0.142_0\,(\pm 0.006_4)}{0.016\,3_0\,(\pm 0.000\,2_2)} = \frac{0.142_0\,(\pm 4._5\%)}{0.016\,3_0\,(\pm 1._3\%)}$$

Se deben seguir las reglas relativas a la propagación de las incertidumbres en los casos de la sustracción y la división.

$$= 8.7_1\ (\pm 4._7\%) = 8.7\ (\pm 0.4)\ \mu\text{g de proteína} \qquad (4\text{-}29)$$

Aplicando a las desviaciones estándares las reglas usuales de propagación de las incertidumbres se concluye que el problema contiene 8.7 (±0.4) μg de proteína. La incertidumbre estimada es la desviación estándar asociada al resultado 8.7.†

Es preciso hacer una advertencia final. Existen en el comercio muchas calculadoras o programas para computadora que realizan automáticamente el ajuste de curvas por mínimos cuadrados. Si no se grafican antes los datos, no se tiene la oportunidad de desechar los que son claramente defectuosos. El uso sin discernimiento de calculadoras versátiles o programas de computación no justiprecia los datos obtenidos con esfuerzo y a cierto costo. *La operación mediante la cual un ser humano evalúa sus datos nunca debe sacrificarse.*

¡Los ojos son más listos que la calculadora!

Resumen

Los resultados de un gran número de mediciones de una cantidad experimental siguen una distribución gaussiana siempre que los errores sean puramente aleatorios. La media obtenida, $\bar{x}$, tiende a la media real, μ, conforme aumenta el número de mediciones. La desviación estándar, σ, es tanto más grande cuanto más dispersa sea la distribución. Para un número limitado de mediciones, la desviación estándar se calcula mediante la fórmula $s = \sqrt{[\Sigma (x_i - \bar{x})^2]/(n-1)}$. Aproximadamente dos tercios de todas las mediciones se sitúan en el intervalo $\pm\sigma$ alrededor del valor promedio, y aproximadamente el 95% se encuentran en el intervalo $\pm\sigma$. La probabilidad de encontrar un valor en cierto intervalo es proporcional al área de dicho intervalo, que se presenta en la Tabla 4-1.

La t de Student se utiliza para determinar intervalos de confianza ($\mu = \bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$ y para comparar promedios. En el caso de dos series de mediciones repetidas, se utiliza la fórmula $t = (1/s)\,(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)\,\sqrt{n_1 n_2/(n_1 + n_2)}$. A fin de comparar diferencias individuales en una serie de mediciones realizadas con dos métodos, se utiliza la fórmula $t = \bar{d}\,\sqrt{n}/s_d$. La prueba Q sirve para rechazar datos defectuosos; sin embargo, el sentido común y la repetición de un experimento cuestionable son recursos aún mejores.

El método de mínimos cuadrados se emplea para encontrar la pendiente y la ordenada al origen de la recta más satisfactoria que pasa por una serie de puntos. Las desviaciones estándares de la pendiente y la ordenada al origen sirven para analizar el error asociado a una medición experimental.

† El cálculo de la incertidumbre en la ecuación 4-29 es aproximadamente correcto. En él, se pasa por alto el hecho de que la pendiente y la ordenada al origen calculadas no son mutuamente independientes. Un desarrollo más completo (el cual va más allá de los objetivos de este texto) da por resultado la ecuación

$$(\text{incertidumbre en } x)^2 = \frac{\sigma_y^2}{m^2}\left[1 + \left(\frac{y-b}{m}\right)^2\left(\frac{n}{D}\right) + \frac{\sum(x_i^2)}{D} - 2\left(\frac{y-b}{m}\right)\left(\frac{\sum(x_i)}{D}\right)\right]$$

donde D está dada por la ecuación 4-18. Si se miden varios valores de y y se promedian, la incertidumbre en x se reduce. En este caso el primer término entre corchetes cambia de 1 a $1/k$, donde k es el número de valores de y que se han promediado. Para el ejemplo de la ecuación 4-29, se ha medido un valor de y (0.246), y al aplicar la ecuación de esta nota al pie de página se obtiene que la incertidumbre en x es $\pm 0.3_7$ μg en lugar de los $\pm 0.4_1$ μg calculados con la ecuación 4-29.

Terminología

curva de Gauss (o gaussiana) (*Gaussian curve*)
curva normal de error (*normal error curve*)
determinante (*determinant*)
desviación estándar (*standard deviation*)
dispersión (*spread*)
intervalo de confianza (*confidence interval*)
media (*mean*)
media geométrica (*geometric mean*)
mediana (*median*)
ordenada al origen (*intercept*)
pendiente (*slope*)
promedio (*average*)
prueba Q (*Q test*)
prueba t (*t test*)
amplitud de variación (*range*)
variancia (o varianza) (*variance*)

Ejercicios

4-A. Considere los números 116.0, 97.9, 114.2, 106.8 y 108.3; calcule media, desviación estándar, mediana, media geométrica, amplitud de variación e intervalo de confianza al nivel de 90%. Aplique la prueba *Q* para decidir si el número 97.9 debe descartarse.

4-B. Suponga que se han colectado datos relativos a 10 000 sistemas de frenos de automóviles, midiendo el kilometraje al que el desgaste del sistema alcanzó el 80%. El promedio fue de 62 700, y la desviación estándar, de 10 400 km.
(a) ¿Qué proporción de los frenos se espera que tenga 80% de desgaste en menos de 45 800 km?
(b) ¿Qué proporción se espera que esté desgastada en 80% para un kilometraje comprendido entre 60 000 y 70 000 km?

4-C. En un ensayo confiable se encontró que el contenido de ATP (trifosfato de adenosina) de cierto tipo de célula es de 112 μmol/100 mL. El lector ha desarrollado una prueba novedosa que da los siguientes resultados en análisis repetidos: 117, 119, 111, 115, 120 μmol/100 mL. El valor promedio es de 116.4. ¿Puede tenerse el 90% de confianza de que el método produce un valor alto? ¿Puede tenerse el 99% de confianza?

4-D. El contenido de calcio en una muestra de un mineral pulverizado se determinó cinco veces mediante dos técnicas que tienen desviaciones estándares similares:

	Ca (composición porcentual)
Método 1:	0.027 1, 0.028 2, 0.027 9, 0.027 1, 0.027 5
Método 2:	0.027 1, 0.026 8, 0.026 3, 0.027 4, 0.026 9

¿Son los valores medios significativamente distintos al nivel de 90% de confianza?

4-E. Un procedimiento común para determinar proteínas es el ensayo colorimétrico de Bradford.[†] En este método, un colorante se une a la proteína y su color cambia de castaño a azul. La intensidad del color azul es proporcional a la cantidad de proteína presente. Enseguida se muestran algunos datos reales:

Proteína (μg):	0.00	9.36	18.72	28.08	37.44
Absorbancia a 595 nm:	0.466	0.676	0.883	1.086	1.280

(a) Por el método de mínimos cuadrados, determine la ecuación de la mejor recta que pase por esos puntos. Utilice la desviación estándar de la pendiente y la ordenada al origen para expresar la ecuación en la forma $y = [m(\pm\sigma_m)]x + [b(\pm\sigma_b)]$ con una cantidad razonable de cifras significativas.
(b) Represente gráficamente los datos experimentales y la recta definida en el inciso (a).
(c) Una muestra problema de proteína tuvo absorbancia de 0.973. Calcule la cantidad de proteína (en microgramos) presente en la muestra problema y estime la incertidumbre (expresándola como desviación estándar).

[†] M. Bradford, *Anal. biochem.*, 72, 248 (1976).

Problemas

A4-1. Una población de resultados con variación puramente aleatoria tiene curva gaussiana. Utilice la Tabla 4-1 para indicar qué fracción de esa población se encuentra en los siguientes intervalos:
(a) $\mu \pm \sigma$ (b) $\mu \pm 2\sigma$ (c) μ a $+\sigma$
(d) μ a $+0.5\sigma$ (e) $-\sigma$ a -0.5σ

A4-2. Se ha medido la razón del número de átomos de los isótopos ^{69}Ga y ^{71}Ga en muestras de diferentes orígenes, como parte de un trabajo para entender las diferencias en los valores publicados del peso atómico del galio.† Los resultados para ocho muestras fueron los siguientes:

Muestra	$^{69}Ga/^{71}Ga$
1	1.526 60
2	1.529 74
3	1.525 92
4	1.527 31
5	1.528 94
6	1.528 04
7	1.526 85
8	1.527 93

(a) Halle el valor medio de $^{69}Ga/^{71}Ga$.
(b) Calcule la desviación estándar.
(c) Encuentre la variancia.
(d) Determine el valor de la mediana.
(e) ¿Cuál es la amplitud de variación de los datos?

A4-3. La muestra número 8 del Problema A4-2 se analizó siete veces, con $x = 1.525\ 93$ y $s = 0.000\ 07$. El valor de s es una medida de la reproducibilidad del procedimiento analítico.
(a) Si la muestra número 8 se analiza muchas más veces, ¿qué proporción de los resultados se espera que se sitúe en el intervalo $x \pm 3s = 1.527\ 93 \pm 0.000\ 21$?
(b) ¿Cuántas de las primeras siete muestras del Problema A4-2 tienen valores situados en el intervalo 1.527 93 ±0.000 21? ¿Se debe la variación observada entre las muestras a la irreproducibilidad de los análisis o a una diferencia real entre las muestras?

A4-4. El porcentaje de un aditivo de la gasolina se midió seis veces, con los siguientes resultados: 0.13, 0.12, 0.16, 0.17, 0.20, 0.11%. Halle el intervalo de confianza a niveles de 90 y 99% para el porcentaje del aditivo.

† J. W. Gramlich y L. A. Machlan, *Anal. Chem.*, **57**, 1788 (1985).

A4-5. El contenido de titanio de cinco muestras diferentes de mineral (cada una con diferente contenido de Ti) se midió utilizando dos métodos, con los resultados que se indican:

	Muestra				
	A	B	C	D	E
Método 1:	0.013 4	0.014 4	0.012 6	0.012 5	0.013 7
Método 2:	0.013 5	0.015 6	0.013 7	0.013 7	0.013 6

¿Dan las dos técnicas analíticas resultados que son significativamente distintos al nivel de confianza de 90%?

A4-6. El contenido de calcio en la orina de una persona se determinó en dos días diferentes:

Día	Composición promedio (mg/L)	Número de mediciones
1	238	4
2	255	5

El método analítico aplicado a muchas muestras da una desviación estándar de 14 mg/mL. ¿Son los dos valores promedio significativamente diferentes al nivel de confianza de 90%?

A4-7. Mediante la prueba Q, decida si el valor 216 debe descartarse del conjunto de resultados 192, 216, 202, 195 y 204.

A4-8. Empleando el método de mínimos cuadrados se hace pasar una línea recta por los puntos

$$(3.0, -3.87 \times 10^4)$$
$$(10.0, -12.99 \times 10^4)$$
$$(20.0, -25.93 \times 10^4)$$
$$(30.0, -3.889 \times 10^4)$$
$$(40.0, -51.96 \times 10^4)$$

Los resultados son $m = -1.298\ 72 \times 10^4$, $b = 256.695$, $\sigma_m = 13.190$, y $\sigma_b = 323.57$. Exprese la pendiente y la ordenada al origen y sus incertidumbres con la cantidad correcta de cifras significativas.

4-9. (a) Calcule la proporción de lámparas en la Fig. 4-1 que se espera tengan duración mayor de 1 000 horas.
(b) Calcule la proporción de lámparas que se espera tengan duración comprendida entre 800 y 900 horas.

4-10. Escriba la ecuación de la curva lisa de Gauss de la Fig. 4-1. Utilice esta ecuación para calcular el valor de y cuando $x = 1\ 000$ h. Corrobore si los valores

calculados concuerdan con los de la gráfica. Recuerde que la curva representa el resultado de 4 768 mediciones, y que cada barra de la gráfica corresponde a un intervalo de 200 horas.

4-11. Se midió cinco veces el tiempo requerido para efectuar cierto proceso, y se obtuvieron los valores 14.48, 14.57, 14.59, 14.32 y 14.52 *s*.

(a) ¿Puede rechazarse el valor 14.32 como dato defectuoso al nivel de confianza de 90%?

(b) Incluyendo el valor 14.32 en el conjunto de datos, calcule la fracción de las mediciones esperadas entre 14.55 y 14.60 si se efectúa un gran número de mediciones.

4-12. Si se mide cuatro veces una cantidad y la desviación estándar es 1.0% del promedio, ¿es posible tener al menos 90% de confianza de que el valor verdadero esté situado en el intervalo de 1.2% de la media medida?

4-13. Se aplican dos métodos para medir la actividad específica (unidades de actividad enzimática por miligramo de proteína) de una enzima. Una unidad de actividad se define como la cantidad de enzima que cataliza la formación de un micromol de producto por minuto en condiciones especificadas.

	Actividad enzimática (cinco réplicas)				
Método 1:	139	147	160	158	135
Método 2:	148	159	156	164	159

¿Es el valor medio del método 1 significativamente distinto del promedio del método 2 al nivel de confianza de 90%? ¿Y al nivel de confianza de 80%?

4-14. Utilizando la prueba *Q*, determine el número (n) más grande que podría conservarse en el conjunto 63, 65, 68, 72, n.

4-15. Aplique el método de mínimos cuadrados para calcular la ecuación de la mejor recta que pase por los puntos (1, 3), (3, 2) y (5, 0). Exprese su respuesta en la forma $y = [m(\pm\sigma_m)]x + [b(\pm\sigma_b)]$, con una cantidad razonable de cifras significativas.

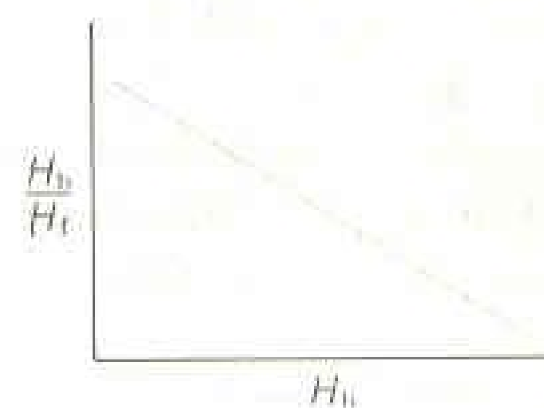
4-16 Considere una suspensión que contiene 4.13 (±0.09) $\times 10^{-13}$ mol de células por litro (esto es, $\sim 2.5 \times 10^{8}$ células por mililitro). Designe esta concentración total de células C_t. Cada célula tiene n sitios de enlace equivalentes donde puede unirse la hormona H. La constante de disociación, K, es la constante de equilibrio para la siguiente reacción:

donde C es una célula, H es la hormona y CH es la hormona unida a la célula. Para determinar el número de sitios de enlace, n, por cada célula, normalmente se hace variar la concentración de H, mientras la de las células, C_t, se mantiene fija. Las concentraciones de hormona libre, H_f, y de hormona enlazada, H_b, se miden en cada experimento. Se traza una gráfica de H_b/H_f en función de H_b, que se denomina *gráfica de Scatchard*. Puede demostrarse que

$$\frac{H_b}{H_f} = -\left(\frac{1}{K}\right)H_b + \frac{nC_t}{K}$$

Lo cual significa que la gráfica de H_b/H_f en función de H_b debe ser una recta.

Enseguida se presentan los resultados de un experimento hipotético. La pendiente y la ordenada al origen se calcularon por el método de mínimos cuadrados y *no* se redujeron a un número razonable de cifras significativas. Las incertidumbres indicadas entre paréntesis corresponden a una desviación estándar.



Ordenada al origen: $b = 3.138\,6(\pm 0.289\,9) \times 10^{-3}$
Pendiente: $m = -1.364\,5(\pm 0.132\,8) \times 10^{6}\ \mathrm{M}^{-1}$

Halle el valor de n y la incertidumbre absoluta (desviación estándar) que le corresponde. Exprese la respuesta con un número razonable de cifras significativas. No intente asignar las cifras significativas sino hasta *finalizar* los cálculos.

4-17. Considere el problema de mínimos cuadrados que se ilustra en la Fig. 4-6. La pendiente y la ordenada al origen y sus desviaciones estándares se calculan en las ecuaciones 4-19, 4-20, 4-27 y 4-28, y los cálculos se resumen en la Tabla 4-6. Supóngase que en una nueva medición única se obtiene un valor $y = 2.58$.

(a) Utilice el método de la ecuación 4-29 para calcular el valor de x (y su incertidumbre) asociado a $y = 2.58$.

(b) Emplee la ecuación presentada en el pie de la página 63 para calcular la incertidumbre del valor de x asociado a $y = 2.58$.

(c) Supóngase que se mide y cuatro veces y que el promedio es de 2.58. Use la ecuación del pie de la página 63 para calcular la incertidumbre del valor x dado que 2.58 es el promedio de cuatro mediciones en vez de una sola.

5 Equilibrio Químico

En este capítulo se estudian algunos de los tipos comunes de equilibrios en solución acuosa, incluyendo la solubilidad de compuestos iónicos, la formación de complejos y las reacciones ácido-base. Se reserva para los Caps. 10 a 13 el estudio detallado de los equilibrios ácido-base y la formación de complejos. Los equilibrios de oxidación-reducción se presentan en el Cap. 14.

5-1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para la reacción

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{5-1}$$

es usual expresar la **constante de equilibrio,** K, en la forma

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{5-2}$$

La constante de equilibrio se expresa más correctamente como un cociente de *actividades* que como un cociente de concentraciones. Se reserva para el próximo capítulo una exposición detallada de la actividad.

donde las letras pequeñas que aparecen como supraíndices denotan los coeficientes estequiométricos, y cada letra mayúscula representa una especie química. El símbolo [A] significa la concentración de A.

En la deducción termodinámica de la constante de equilibrio, cada cantidad de la ecuación 5-2 se expresa como el *cociente* de la concentración de cada especie entre la concentración en su **estado estándar**. Para los solutos, el estado estándar es el de la solución 1 M. Para los gases, el estado estándar es el que les corresponde a la presión de 1 atm; para sólidos y líquidos los estados estándares son los de sólidos y líquidos puros. Si A es un soluto, se entiende (pero raras veces se escribe) que el término [A] en la ecuación 5-2 significa realmente [A]/(1 M). Si D es un gas, [D] significa realmente (presión de D en atmósferas)/(1 atm). Para poner de relieve que [D] significa presión de D, casi siempre escribiremos P_D en lugar de [D]. De hecho, los términos de la ecuación 5-2 son adimensionales; por tanto, todas las constantes de equilibrio son asimismo adimensionales.

Las constantes de equilibrio son adimensionales.

Para que las razones [A]/(1 M) y [D]/(1 atm) no tengan dimensiones, [A] debe expresarse en moles por litro (M), y [D], en atmósferas. Si C fuera un líquido o sólido puros, la razón [C]/(concentración de C en su estado estándar) sería igual a la unidad (1), puesto que el estado estándar es el de líquido o sólido puros. Si

[C] corresponde a un solvente, la concentración es tan cercana a la del líquido C puro que el valor de [C] sigue siendo esencialmente igual a 1.

En resumen, cuando se calcula una constante de equilibrio:

1. La concentración de los solutos debe expresarse en moles por litro.
2. La concentración de los gases debe expresarse en atmósferas.
3. Las concentraciones de los líquidos y sólidos puros así como las de los solventes se omiten, puesto que son unitarias.

Las constantes de equilibrio son adimensionales, pero cuando se especifican las concentraciones debe utilizarse la unidad M para los solutos y atm para los gases.

Estas convenciones son arbitrarias, pero deben aplicarse cuando se desea utilizar valores de constantes de equilibrio, potenciales estándares de reducción y energías libres.

Manejo de Constantes de Equilibrio

Consideremos la reacción

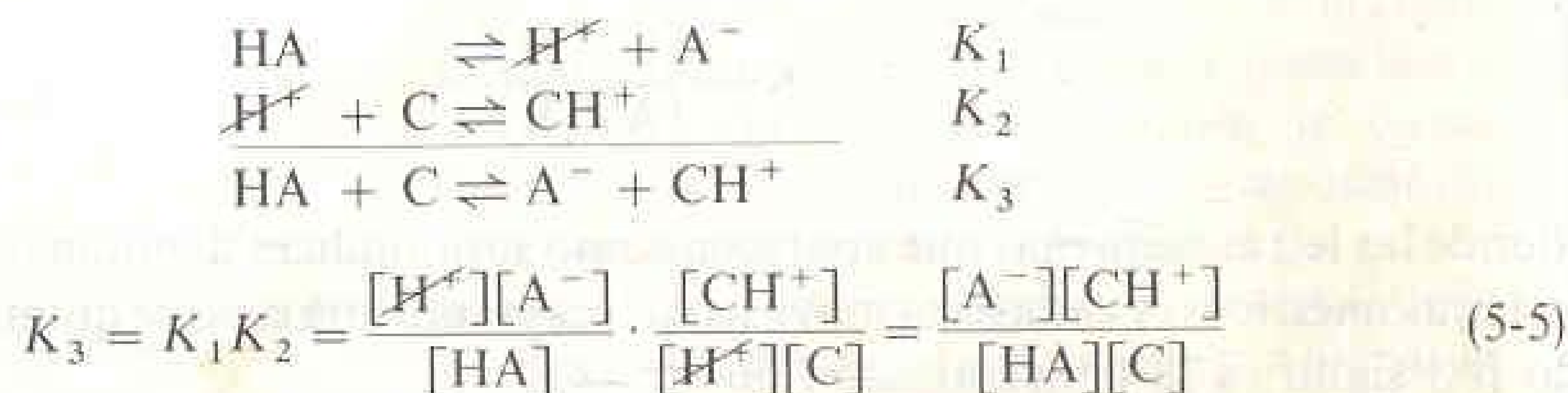
En este libro, se sobreentiende que todas las especies que aparecen en las ecuaciones químicas se encuentran en soluciones acuosas, a menos de que se especifique otra cosa.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{5-3}$$

Si se invierte el sentido de la reacción, el nuevo valor de K es simplemente el recíproco del valor original de K:

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA \qquad K_1' = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = 1/K_1 \tag{5-4}$$

Cuando se suman dos reacciones, el nuevo valor de K es el producto de los dos valores individuales:



$$\begin{array}{lll} HA & \rightleftharpoons H^+ + A^- & K_1 \\ H^+ + C & \rightleftharpoons CH^+ & K_2 \\ \hline HA + C & \rightleftharpoons A^- + CH^+ & K_3 \end{array}$$

Si el sentido de la reacción se invierte, $K' = 1/K$. Cuando se suman dos reacciones, $K = K_1K_2$.

$$K_3 = K_1K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[CH^+]}{[H^+][C]} = \frac{[A^-][CH^+]}{[HA][C]} \tag{5-5}$$

Si se suman n reacciones, la constante de equilibrio global es el producto de las n constantes de equilibrio.

EJEMPLO: Combinación de Constantes de Equilibrio

La constante de equilibrio para la reacción

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

se denomina K_w ($= [H^+][OH^-]$) y tiene el valor 1.0×10^{-14} a 25°C.

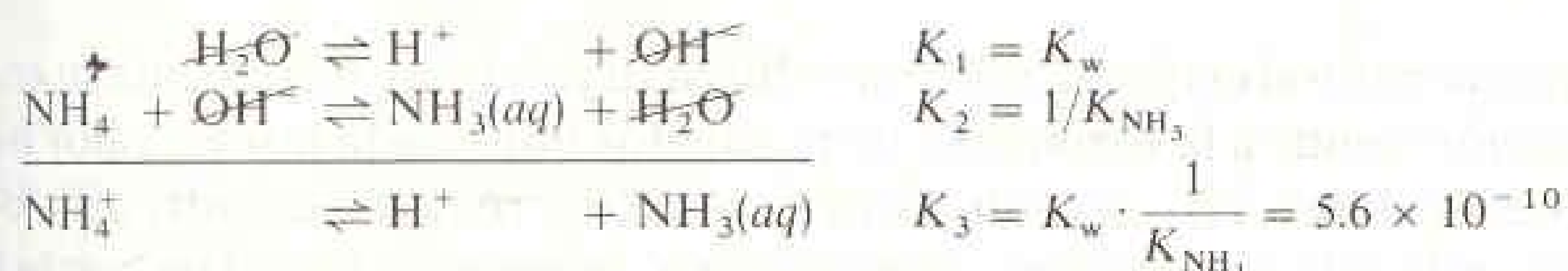
Dado que

$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_{NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$$

hallar la constante de equilibrio para la reacción

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+$$

La tercera reacción puede obtenerse invirtiendo la segunda y sumándola a la primera:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_1 = K_w$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_2O \qquad K_2 = 1/K_{NH_3}$$
$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3(aq) \qquad K_3 = K_w \cdot \frac{1}{K_{NH_3}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Equilibrio y Termodinámica

Entalpía

El cambio de **entalpía** o entalpia (ΔH) para una reacción es el calor absorbido cuando la reacción se realiza en condiciones de presión externa constante. El cambio de *entalpía estándar,* ΔH°, se refiere al calor absorbido cuando todos los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar.† Para la siguiente reacción, $\Delta H^\circ = -75.15$ kJ/mol a 25°C.

$$HCl(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (5\text{-}6)$$

$\Delta H = (+)$

Se absorbe calor. Endotérmica

$\Delta H = (-)$

Se libera calor. Exotérmica

El signo negativo de ΔH° indica que el calor es cedido por los productos cuando ocurre la Reacción 5-6. Esto significa que la solución se hace más caliente a medida que se realiza la reacción. Para otras reacciones, ΔH es positivo, lo cual significa que los reactivos absorben calor a medida que reaccionan. Esto es, la solución se enfría durante la reacción. Cuando una reacción tiene ΔH positivo, se dice que es **endotérmica.** Si ΔH es negativo, la reacción es **exotérmica.**

Entropía

La **entropía** (S) de una sustancia es una medida de su "desorden", el cual no intentaremos definir de manera cuantitativa. A mayor desorden mayor entropía. En general, los gases tienen mayor desorden (mayor entropía) que los líquidos, los cuales a su vez tienen mayor desorden que los sólidos. Los iones en solución acuosa presentan normalmente mayor desorden que en sus sales en el estado sólido. Por ejemplo, para la Reacción 5-7, se encuentra que $\Delta S^\circ = +76$ J/(K · mol) a 25°C.

$\Delta S = (+)$

Los productos tienen más desorden que los reactivos.

$\Delta D = (-)$

Los reactivos tienen más desorden que los productos.

$$KCl(s) \rightleftharpoons K^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (5\text{-}7)$$

Esto significa que un mol de $K^+(aq)$ junto con un mol de $Cl^-(aq)$ presentan mayor desorden que un mol de KCl(s) junto con el agua usada como solvente. (Las dimensiones de la entropía son energía/temperatura por mol de reactivo.) Para la Reacción 5-6, $\Delta S^\circ = -131.5$ J/(K · mol) a 25°C. Los iones hidratados tienen menos desorden que el HCl gaseoso más el agua utilizada como solvente.

† La definición precisa de estado estándar contiene sutilezas que escapan al alcance de este libro. Para la Reacción 5-6, el estado estándar de H^+ o bien de Cl^+ es el estado hipotético en el que cada ion se encuentra presente con concentración 1 M, pero se comporta como si fuera una solución infinitamente diluida. Esto es, la concentración estándar es 1 M pero el comportamiento físico estándar es el que debería observarse en una solución muy diluida en la que cada ion no se encuentra influido por los iones situados en su vecindad.

Energía Libre

La tendencia natural es que un sistema reduzca su entalpía e incremente su entropía. Una reacción tiende a la formación de productos impulsada por un valor *negativo* de ΔH (cesión de calor) o un valor *positivo* de ΔS (incremento de entropía), o ambas cosas. Cuando ΔH es negativo y ΔS es positivo, la reacción está claramente favorecida. Cuando ΔH es positivo y ΔS es negativo, la reacción está notoriamente desfavorecida.

Cuando ΔH y ΔS son ambos positivos o negativos, ¿qué es lo que define si una reacción se encuentra favorecida? El cambio en la **energía libre de Gibbs,** ΔG, es el árbitro entre dos tendencias opuestas de ΔH y ΔS. A temperatura constante,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (5\text{-}8)$$

Los efectos de la entropía y la entalpía están combinados en la ecuación 5-8. *Una reacción es favorecida cuando ΔG es negativo.*

Para la Reacción 5-6, $\Delta H°$ favorece la reacción, mientras que $\Delta S°$ la desfavorece. Para conocer el resultado neto, debe calcularse $\Delta G°$:

Obsérvese que 25.00°C = 298.15 K

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= (-75.15 \times 10^3\ \text{J}) - (298.15\ \text{K})(-131.5\ \text{J/K}) \\ &= -35.94\ \text{kJ/mol} \qquad (5\text{-}9)\end{aligned}$$

$DG°$ es negativo, y la reacción es favorecida en condiciones estándares. En este caso, el cambio de entalpía a favor es mayor que el cambio de entropía en contra.

La relación entre $\Delta G°$ y la constante de equilibrio para una reacción es

$$K = e^{-\Delta G°/RT} \qquad (5\text{-}10)$$

donde R es la constante de los gases [= 8.314 510 J/(K · mol)] y T se expresa en kelvins. Para la Reacción 5-6, se tiene

$$K = e^{-(-35.94 \times 10^3\ \text{J/mol})/[8.314\ 510\ \text{J/(K·mol)}](298.15\ \text{K})} = 1.98 \times 10^6 \qquad (5\text{-}11)$$

$\Delta G = (+)$

La reacción es desfavorecida.

$\Delta G = (-)$

La reacción es favorecida.

Puesto que la constante de equilibrio es grande, $HCl(g)$ es muy soluble en agua, y al disolverse, se ioniza casi completamente en H^+ y Cl^-.

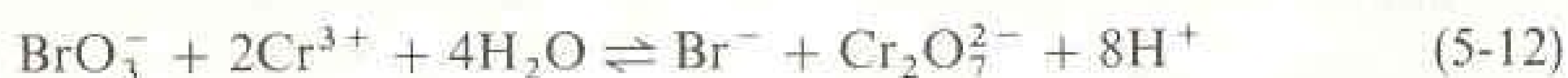
Para resumir, en ΔG se toma en cuenta la tendencia hacia la liberación de calor (ΔH negativo) y el incremento del desorden (ΔS positivo). Una reacción es favorecida ($K > 1$) cuando $\Delta G°$ es negativo, y es desfavorecida ($K < 1$) cuando $\Delta G°$ es positivo.

Principio de Le Châtelier

Supóngase que un sistema en el equilibrio se somete a un cambio que perturba al sistema. El **principio de Le Châtelier** establece que el sentido en que el sistema evoluciona hácia un nuevo equilibrio es tal que el efecto de la perturbación se compensa parcialmente.†

† Todo lo que el lector nunca habría deseado saber sobre el principio de Le Châtelier puede encontrarse en varios artículos especializados, como los de F. G. Helfferich, *J. Chem. Ed.*, **62**, 305 (1985); R. Fernández-Prini, *J. Chem. Ed.*, **59**, 550 (1982); y L. K. Brice, *J. Chem. Ed.*, **60**, 387 (1983).

Para analizar lo que esto significa, consideremos la siguiente reacción:



$$BrO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Br^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \qquad (5\text{-}12)$$

Cuya constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[Br^-][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^8}{[BrO_3^-][Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11} \text{ a } 25°C \qquad (5\text{-}13)$$

En un estado de equilibrio particular de este sistema existen las siguientes concentraciones:

$$[H^+] = 5.0 \text{ M} \qquad [Cr_2O_7^{2-}] = 0.10 \text{ M} \qquad [Cr^{3+}] = 0.003\,0 \text{ M}$$

$$[Br^-] = 1.0 \text{ M} \qquad [BrO_3^-] = 0.043 \text{ M}$$

Supóngase que el equilibrio se perturba agregando dicromato a la solución para incrementar la concentración de $[Cr_2O_7^{2-}]$ desde 0.10 hasta 0.20 M. ¿En qué sentido procederá la reacción para alcanzar el equilibrio? De conformidad con el principio de Le Châtelier, la reacción debe ocurrir hacia la izquierda para compensar parcialmente el incremento en dicromato, el cual aparece en el lado derecho de la ecuación 5-12. Podemos comprobarlo algebraicamente escribiendo el **cociente de reacción**, Q, el cual tiene la misma forma que la constante de equilibrio. La única diferencia es que Q se calcula considerando cualesquiera concentraciones que existan en la solución. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, $Q = K$. Para la Reacción 5-12,

El cociente de reacción tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero las concentraciones no son, en general, las del equilibrio.

$$Q = \frac{(1.0)(0.20)(5.0)^8}{(0.043)(0.003\,0)^2} = 2 \times 10^{11} > K \qquad (5\text{-}14)$$

Puesto que $Q > K$, la reacción debe proceder hacia la izquierda para que disminuya el numerador y aumente el denominador, hasta que $Q = K$.

Si $Q < K$, la reacción debe proceder hacia la derecha para alcanzar el equilibrio. Cuando $Q > K$, la reacción debe proceder hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

En general,

1. Si una reacción se encuentra en el equilibrio y se añaden productos (o se retiran reactivos), la reacción procede hacia la izquierda.
2. Si una reacción se encuentra en el equilibrio y se añaden reactivos (o se retiran productos), la reacción procede hacia la derecha.

La constante de equilibrio también cambia cuando se modifica la temperatura del sistema. Es posible combinar las ecuaciones 5-8 y 5-10 para predecir el efecto de la temperatura sobre K:

$$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(\Delta H° - T\,\Delta S°)/RT} = e^{(-\Delta H°/RT + \Delta S°/R)}$$

$$= e^{-\Delta H°/RT} \cdot e^{\Delta S°/R} \qquad (5\text{-}15)$$

El término $e^{\Delta S°/R}$ es independiente de T. Al incrementarse la temperatura, el término $e^{-\Delta H°/RT}$ aumenta si $\Delta H°$ es positivo, y disminuye si $\Delta H°$ es negativo. Por lo tanto, la ecuación 5-15 indica que

1. La constante de equilibrio de una reacción endotérmica aumenta al elevarse la temperatura.

2. La constante de equilibrio de una reacción exotérmica disminuye cuando la temperatura aumenta.

Estos enunciados pueden comprenderse en términos del principio de Le Châtelier como sigue. Considérese una reacción endotérmica:

El calor puede tratarse como si fuera un reactivo en las reacciones endotérmicas, y un producto en las exotérmicas.

$$\text{Calor} + \text{reactivos} \rightleftharpoons \text{productos} \quad (5\text{-}16)$$

Si la temperatura aumenta, el sistema recibe calor. La Reacción 5-16 ocurre hacia la derecha para compensar parcialmente este cambio.†

Cuando se tratan problemas de equilibrio, se hacen predicciones termodinámicas, no cinéticas. Se calcula lo que debe ocurrir en un sistema para que alcance el equilibrio, pero no se sabe cuánto tiempo se requiere para lograrlo. Algunas reacciones llegan a su término en un instante; otras no alcanzan el equilibrio ni en millones de años.

5-2 PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

En la constante de equilibrio no se consideran los sólidos puros, debido a que su concentración es invariable.

El **producto de solubilidad** es la constante de equilibrio para la reacción en la que una sal sólida se disuelve, liberando sus iones constituyentes en solución.‡ La concentración del sólido se omite en la expresión de la constante de equilibrio, puesto que el sólido se encuentra en su estado estándar. En el Apéndice F se presenta una tabla de productos de solubilidad.

Un ejemplo típico es la disolución de cloruro mercuroso (Hg_2Cl_2) en agua. La reacción es

En el Recuadro 5-1 se presenta información sobre el Hg_2^{2+}

$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^- \quad (5\text{-}17)$$

para la cual el producto de solubilidad K_{ps} es

$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1.2 \times 10^{-18} \quad (5\text{-}18)$$

Una solución está **saturada** con un sólido si contiene un exceso de sólido sin disolver. La solución contiene la cantidad máxima de sólido que es capaz de disolverse en las condiciones dadas. ¿Cuál es la concentración de Hg_2^{2+} en una solución saturada con Hg_2Cl_2?

En la Reacción 5-17 se observa que se producen dos iones Cl^- por cada ion Hg_2^{2+}. Si la concentración de Hg_2^{2+} disuelto es x M, la concentración de Cl^- disuelto debe ser $2x$ M.

† La solubilidad de la gran mayoría de los compuestos iónicos aumenta con la temperatura, a pesar de que el calor estándar de disolución ($\Delta H°$) es negativo para aproximadamente la mitad de ellos. Esta aparente contradicción se analiza en G. M. Bodner, *J. Chem. Ed.*, **57**, 117 (1980) y R. S. Treptow, *J. Chem. Ed.*, **61**, 499 (1984).

‡ El producto de solubilidad no proporciona toda la información relativa a la solubilidad de sales escasamente solubles. Para muchas de ellas, la disolución de especies *no disociadas* tiene tanta importancia como la disolución debida a fenómenos de disociación. Esto es, la sal MX(s) puede formar MX(aq) o bien los iones $M^+(aq)$ y $X^-(aq)$. En el caso del $CaSO_4$, la concentración total de materia disuelta es de 15 a 19 mM [A. K. Sawyer, *J. Chem. Ed.*, **60**, 416 (1983)]. Utilizando los coeficientes de actividad como se describe para el caso del LiF en el siguiente capítulo, se estima que la concentración de Ca^{2+} disociado debe ser 9 nM. Esto sugiere que aproximadamente la mitad del $CaSO_4$ disuelto se encuentra sin disociar.

Recuadro 5-1 EL ION MERCUROSO

El mercurio tiene tres estados de oxidación usuales:

1. Hg(0) es el mercurio metálico. El mercurio es uno de los dos únicos elementos (el otro es el Br) que es líquido a 298 K. El metal Ga se funde justo arriba de la temperatura ambiente, a 303 K.
2. Hg(I) es el ion mercuroso, que existe como dímero con longitud de enlace cercana a 250 pm (2.50 Å).

$$[Hg—Hg]^{2+}$$

Cuando las sales mercurosas se disuelven, no liberan Hg^+ monoatómico en solución. La especie Hg_2^{2+} permanece como ion diatómico.

3. Hg(II) es el ion mercúrico, que existe como Hg^{2+}.

Los Hg(I) y Hg(II) existen en equilibrio en presencia de Hg(*l*):

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg(l)$$
$$K = [Hg^{2+}]/[Hg_2^{2+}] = 0.011$$

En presencia de un exceso de Hg(*l*), el Hg^{2+} se reduce a Hg_2^{2+}. En ausencia de Hg(*l*), el Hg_2^{2+} **dismuta** para formar Hg^{2+} y Hg(*l*). La dismutación es una reacción en la que un elemento en un estado de oxidación particular reacciona consigo mismo para formar productos en estados de oxidación superior e inferior. En la reacción que se presentó, el Hg(I) produce Hg(II) y Hg(0).

El ion mercuroso sólo es estable en presencia de un número limitado de aniones. Aniones como OH^-, S^{2-} y CN^- estabilizan el Hg(II), provocando la dismutación del Hg(I). Por ejemplo:

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- \rightarrow Hg(CN)_2(aq) + Hg(l)$$

	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	$+ 2Cl^-$
Concentración inicial:	sólido	0	0
Concentración final:	sólido	x	$2x$

Sustituyendo estos valores de concentración en el producto de solubilidad, se tiene

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x)^2 = 1.2 \times 10^{-18}$$
$$4x^3 = 1.2 \times 10^{-18} \quad (5\text{-}19)$$
$$x = 6.7 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Para evaluar la raíz cúbica de un número mediante una calculadora que carezca de esta función, eleve el número a la potencia 0.333 333 33...

La concentración calculada del ion Hg_2^{2+} es de 6.7×10^{-7} M, y la del ion Cl^- es de $(2)(6.7 \times 10^{-7}) = 13.4 \times 10^{-7}$ M.

El significado físico del producto de solubilidad es el siguiente: Si una solución acuosa se deja en contacto con un exceso de Hg_2Cl_2 sólido, éste se disolverá hasta que se satisfaga la relación $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$. Después de esto, la cantidad de sólido sin disolver permanece constante. A menos de que quede un exceso de sólido, no puede asegurarse que $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$. Si Hg_2^{2+} y Cl^- se mezclan (con los contraiones apropiados) de manera que el producto $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$ exceda el K_{ps}, entonces aparecerá un precipitado de Hg_2Cl_2.

5-3 EFECTO DE ION COMÚN

¿Cuál sería la concentración de Hg_2^{2+} en una solución que contuviera NaCl 0.030 M saturado de Hg_2Cl_2? Ahora la tabla de concentraciones tiene el aspecto siguiente:

	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons$	Hg_2^{2+} +	$2Cl^-$
Concentración inicial:	sólido	0	0.030
Concentración final:	sólido	x	$2x + 0.030$

La concentración inicial de Cl^- se debe al NaCl disuelto (que se encuentra completamente disociado en iones Na^+ y Cl^-). La concentración final de Cl^- se debe a las contribuciones del NaCl y el Hg_2Cl_2.

La ecuación apropiada para la solubilidad es

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x + 0.030)^2 = K_{ps} \tag{5-20}$$

Pero reflexionemos sobre la magnitud de x. En el ejemplo anterior, $x = 6.7 \times 10^{-7}$ M, lo cual es bastante más pequeño que 0.030 M. En este ejemplo, en virtud del principio de Le Châtelier, podemos anticipar que x será todavía menor que 6.7×10^{-7}. La adición de un producto (en este caso Cl^-) a la Reacción 5-17 desplaza la reacción hacia la izquierda. Habrá menos Hg_2^{2+} disuelto que en ausencia de una segunda fuente de Cl^-. Esta aplicación del principio de Le Châtelier se denomina **efecto de ion común.** *Una sal será menos soluble si uno de sus iones constituyentes ya se encuentra presente en la solución.*

Efecto de ion común: Una sal es menos soluble si uno de sus iones se encuentra ya en solución.

Regresando a la ecuación 5-20, se espera que $2x \ll 0.030$. Es una aproximación aceptable despreciar $2x$ frente a 0.030. La ecuación se simplifica a

$$(x)(0.030)^2 = K_{ps} = 1.2 \times 10^{-18} \tag{5-21}$$
$$x = 1.3 \times 10^{-15}$$

La respuesta señala que estaba plenamente justificado el despreciar $2x$ ($= 2.6 \times 10^{-15}$) para resolver el problema. Asimismo, ilustra el efecto de ion común. En ausencia de Cl^-, la solubilidad del Hg_2^{2+} era de 6.7×10^{-7}. En presencia de Cl^- 0.030 M, la solubilidad del Hg_2^{2+} se reduce a 1.3×10^{-15} M.

Al finalizar el cálculo, es importante comprobar que la aproximación $2x \ll 0.030$ es válida. En el Recuadro 5-2 se dan más detalles sobre las aproximaciones.

¿Cuál será la concentración de Cl^- en una solución en la cual la concentración de Hg_2^{2+} se *fija* de alguna manera en 1.0×10^{-9} M? Ahora la tabla de concentraciones se presenta como sigue:

	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	$+ 2Cl^-$
Concentración inicial:	0	1.0×10^{-9}	0
Concentración final:	sólido	1.0×10^{-9}	x

En este ejemplo, Hg_2^{2+} no es x, de modo que no existe razón para escribir $[Cl^-] = 2x$. El problema se resuelve sustituyendo cada concentración en el producto de solubilidad:

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$$
$$(1.0 \times 10^{-9})(x)^2 = 1.2 \times 10^{-18} \tag{5-22}$$
$$x = [Cl^-] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

5-4 SEPARACIONES POR PRECIPITACIÓN

A veces es conveniente separar una sustancia de otra precipitándola a partir de una solución.[†] Como ejemplo, consideremos una solución que contiene iones plumboso (Pb^{2+}) y mercuroso (Hg_2^{2+}), cada uno con concentración 0.010 M. Los dos forman un yoduro insoluble, pero el yoduro mercuroso es considerablemente menos soluble, como lo indica su valor más pequeño de K_{ps}:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = 7.9 \times 10^{-9} \qquad (5\text{-}23)$$

$$Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = 1.1 \times 10^{-28} \qquad (5\text{-}24)$$

¿Es posible separar *completamente* el Pb^{2+} y el Hg_2^{2+} por precipitación selectiva del último con yoduro?

Para contestar esta pregunta primero se debe definir la expresión "separar completamente". "Completamente" puede significar cualquier límite que se decida. Preguntémonos entonces si 99.99% de Hg_2^{2+} puede precipitar sin que el Pb^{2+} lo haga. Esto es, se busca reducir la concentración de Hg_2^{2+} hasta 0.01% de su valor inicial sin que precipite Pb^{2+}. La concentración de Hg_2^{2+} será 0.01% de 0.010 M = 1.0×10^{-6} M. La concentración mínima de I^- necesaria para efectuar esta precipitación se calcula como sigue:

El término separación *completa* tiene el significado que uno quiera darle. Uno debe definir qué se entiende por *completo*.

	$Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	$+\ 2I^-$
Concentración inicial:	0	0.010	0
Concentración final:	sólido	1.0×10^{-6} (0.01% de 0.010 M)	x

$$[Hg_2^{2+}][I^-]^2 = K_{ps}$$

$$(1.0 \times 10^{-6})(x)^2 = 1.1 \times 10^{-28} \qquad (5\text{-}25)$$

$$x = [I^-] = 1.0 \times 10^{-11}\ M$$

La cantidad x es la concentración de I^- necesaria para hacer disminuir $[Hg_2^{2+}]$ hasta 10_{-6} M.

¿Hará esta concentración de I^- que precipite el Pb^{2+}? La respuesta se obtiene observando si se excede el producto de solubilidad del PbI_2.

$$Q = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0.010)(1.0 \times 10^{-11})^2$$

$$= 1.0 \times 10^{-24} < K_{ps} \quad (\text{para } PbI_2) \qquad (5\text{-}26)$$

El cociente de reacción, Q, es 1.0×10^{-24}, lo cual es menor que K_{ps} (= 7.9×10^{-9}). Por tanto, el Pb^{2+} no precipitará y es factible la separación "completa" de Pb^{2+} y Hg_2^{2+}. Se predice que al agregar I^- a una solución de Pb^{2+} y Hg_2^{2+} virtualmente todo el ion mercuroso precipitará antes de que una parte de los iones plumboso puedan hacerlo.

La vida debería ser igual de simple. Lo que se acaba de hacer es una predicción termodinámica (válida). Si el sistema alcanza el equilibrio, es posible efectuar la

Pregunta: Se desea saber si una pequeña cantidad de Pb^{2+} coprecipita con Hg_2I_2. ¿Debe determinarse la concentración de Pb^{2+} en la solución madre o en el precipitado? ¿Qué medición será más sensible? Por "sensible" se entiende que permite determinar una pequeña cantidad coprecipitada.

[†] T.P. Chipich, *J. Chem. Ed.* **65**, 359 (1988), describe una interesante demostración, realizable en el aula, de la precipitación selectiva por adición de Pb^{2+} a una solución que contiene carbonato y yoduro.

Recuadro 5-2 LÓGICA DE LAS APROXIMACIONES

La resolución de la mayoría de los problemas reales de química (y otras ciencas) es tan compleja, que sólo puede lograrse mediante aproximaciones numéricas razonables. Por ejemplo, cuando se resolvió la ecuación

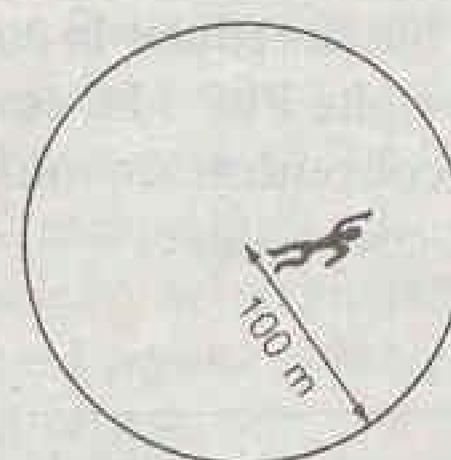
$$(x)(2x + 0.030)^2 = 1.2 \times 10^{-18}$$

Se utilizó la aproximación $2x \ll 0.030$, y de este modo se resolvió una ecuación mucho más simple:

$$(x)(0.030)^2 = 1.2 \times 10^{-18}$$

Cada vez que se hace una aproximación, se *supone* que ésta es válida. *Si la suposición es válida, no creará contradicción alguna. Si la suposición es incorrecta, conducirá a una contradicción.*

Uno puede objetar este razonamiento, argumentando: "¿Cómo puede comprobarse la veracidad de una suposición empleando la misma suposición? Supongamos que se desea probar la afirmación "Gloria puede nadar 100 metros". Para saber si este enunciado es verdadero se puede *suponer* que sí lo es. Si Gloria puede nadar 100 metros, entonces es posible dejarla en el centro de un lago con 100 metros de radio y esperar a que nade hasta la orilla. Si la alcanza viva, entonces la suposición era correcta y ninguna contradicción se habrá presentado. Si no lo logra, entonces existe una contradicción. La suposición tiene que haber sido errónea. Sólo existen dos posibilidades: La suposición es correcta y usarla es correcto, o la suposición es incorrecta y usarla es incorrecto. Es posible comprobar una suposición utilizándola y observando si se tiene o no razón después de hacerla.



Lago de Gloria

Enseguida se presentan algunos ejemplos numéricos que ilustran la lógica de las suposiciones usadas para resolver ecuaciones:

Ejemplo 1. $(x)(3x + 0.01)^3 = 10^{-12}$
$(x)(0.01)^3 = 10^{-12}$ (suponiendo que $3x \ll 0.01$)
$x = 10^{-12}/(0.01)^3 = 10^{-6}$
No hay contradicción $3x = 3 \times 10^{-6} \ll 0.01$.

separación deseada. Sin embargo, ocasionalmente una sustancia **coprecipita** con otra. Por ejemplo, una pequeña cantidad de Pb^{2+} puede adsorberse sobre la superficie de los cristales de Hg_2I_2, o incluso puede ocupar sitios dentro de los cristales. El cálculo anterior indica que vale la pena intentar la separación. *Sin embargo, sólo un experimento puede demostrar si la separación funciona realmente.*

5-5 FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Si el anión X precipita al metal M, se observa a menudo que para altas concentraciones de X se redisuelve MX. Un ejemplo es el caso de la formación de Pb^{2+} en presencia de un exceso de I^-:

$$PbI_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 7.9 \times 10^{-9} \qquad (5\text{-}27)$$

La suposición es correcta.

Ejemplo 2. $(x)(3x + 0.01)^3 = 10^{-8}$
$(x)(0.01)^3 = 10^{-8}$ (suponiendo que $3x \ll 0.01$)
$x = 10^{-8}/(0.01)^3 = 0.01$
Hay contradicción $3x = 0.03 > 0.01$.

La suposición es incorrecta.

En el ejemplo 2, la suposición condujo a una contradicción, por lo que aquélla no puede ser correcta. Cuando esto ocurre es necesario resolver la ecuación de cuarto grado.

Es posible intentar resolverla de manera exacta, pero los métodos aproximados suelen ser más fáciles. Para la ecuación $x(3x + 0.01)^3 = 10^{-8}$, un procedimiento rápido es el de aproximaciones sucesivas (o "de tanteo"). La primera aproximación, $x = 0.01$, es lógica, dado que la suposición adoptada en el Ejemplo 2, de que $3x \ll 0.01$, resultó incorrecta.

Valor supuesto	$x(3x + 0.01)^3$	
$x = 0.01$	6.4×10^{-7}	
$x = 0.005$	7.8×10^{-8}	
$x = 0.002$	8.2×10^{-9}	
$x = 0.002\,4$	1.22×10^{-8}	
$x = 0.002\,2$	1.006×10^{-8}	
$x = 0.002\,18$	9.86×10^{-9}	
$x = 0.020\,19$	9.96×10^{-9}	mejor valor de x aproximado a tres cifras

Ejemplo 3. $(x)(3x + 0.01)^3 = 10^{-9}$
$(x)(0.01)^3 = 10^{-9}$ (suponiendo $3x \ll 0.01$)
$x = 10^{-9}/(0.01)^3 = 10^{-3}$

En este caso, $3x = 0.003$. Este resultado es menor que 0.01, pero no mucho. *El que la suposición sea adecuada o no, depende de las necesidades del interesado.* Si se requiere una respuesta exacta dentro de un factor de 2, la aproximación es aceptable. Si se necesita exactitud de 1%, la aproximación no es adecuada. La respuesta correcta es 6.06×10^{-4}.

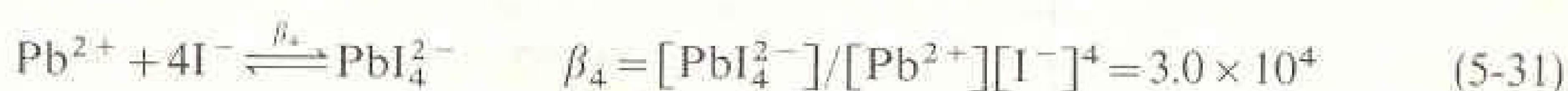
Además de formar $PbI_2(s)$, los iones Pb^{2+} e I^- pueden reaccionar para formar los iones complejos PbI_n^{2-n}:

ı notación para estas constantes
equilibrio se examina en el
cuadro 5-3.

$$Pb^{2+} + I^- \xrightleftharpoons{K_1} PbI^+ \qquad K_1 = [PbI^+]/[Pb^{2+}][I^-] = 1.0 \times 10^2 \qquad (5\text{-}28)$$

$$Pb^{2+} + 2I^- \xrightleftharpoons{\beta_2} PbI_2(aq) \qquad \beta_2 = [PbI_2(aq)]/[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1.4 \times 10^3 \qquad (5\text{-}29)$$

$$Pb^{2+} + 3I^- \xrightleftharpoons{\beta_3} PbI_3^- \qquad \beta_3 = [PbI_3^-]/[Pb^{2+}][I^-]^3 = 8.3 \times 10^3 \qquad (5\text{-}30)$$

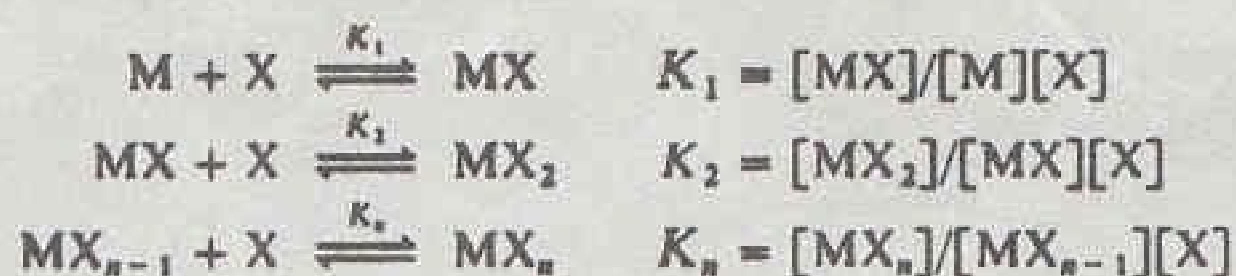


$$Pb^{2+} + 4I^- \xrightleftharpoons{\beta_4} PbI_4^{2-} \qquad \beta_4 = [PbI_4^{2-}]/[Pb^{2+}][I^-]^4 = 3.0 \times 10^4 \qquad (5\text{-}31)$$

En la Reacción 5-29, la especie $PbI_2(aq)$ representa al PbI_2 *disuelto*, el cual contiene dos átomos de yodo enlazados a un átomo de plomo. La Reacción 5-29 *no* es la opuesta a la Reacción 5-27, puesto que en esta última interviene PbI_2 sólido.

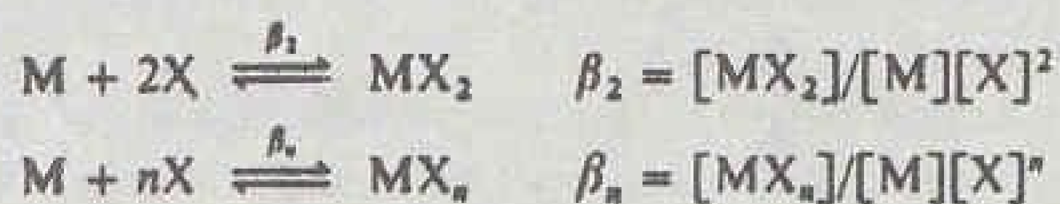
Recuadro 5-3 NOTACIÓN PARA LAS CONSTANTES DE FORMACIÓN

Las *constantes de formación* son las constantes de equilibrio que se usan en la formación de iones complejos. Las **constantes de formación sucesivas**, designadas K_i, se definen como sigue:



$$M + X \overset{K_1}{\rightleftharpoons} MX \qquad K_1 = [MX]/[M][X]$$
$$MX + X \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad K_2 = [MX_2]/[MX][X]$$
$$MX_{n-1} + X \overset{K_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad K_n = [MX_n]/[MX_{n-1}][X]$$

Las **constantes de formación globales** o **acumulativas** se designan β_i:



$$M + 2X \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad \beta_2 = [MX_2]/[M][X]^2$$
$$M + nX \overset{\beta_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad \beta_n = [MX_n]/[M][X]^n$$

Una relación útil es $\beta_n = K_1K_2 \cdots K_n$.

En las cuatro especies PbI^+, PbI_2, PbI_3^- y PbI_4^{2-} se dice que el yoduro es el **ligando** (o ligante) del plomo. Un ligando es cualquier átomo o grupo de átomos unidos a la especie de interés.

A bajas concentraciones de I^-, la solubilidad del plomo está regida por la solubilidad del $PbI_2(s)$. Sin embargo, a altas concentraciones de I^-, las reacciones 5-28 a 5-31 se encuentran desplazadas hacia la derecha (principio de Le Châtelier), y la concentración total de plomo disuelto es considerablemente mayor que la de Pb^{2+} solo (Fig. 5-1).

Una característica muy útil de los equilibrios químicos es que *todas las condiciones de equilibrio son satisfechas simultáneamente.* Si de alguna manera se conoce la concentración de I^-, la de Pb^{2+} puede calcularse sustituyendo este valor en la expresión de la constante de equilibrio dada en la ecuación 5-27, sin importar que sean cero, cuatro o 1 006 reacciones más en las que participe el Pb^{2+}. *La concentración de* Pb^{2+} *que satisface uno cualquiera de los equilibrios debe satisfacer también todos los equilibrios. Sólo puede existir una concentración de* Pb^{2+} *en la solución.*

Es instructivo considerar la composición de la solución cuando la concentración final de I^- es 0.001 0 M y también cuando es 1.0 M. Si $[I^-] = 10^{-3}$ M, a partir de la expresión para K_{ps} dada en la ecuación 5-27 se calcula

$$[Pb^{2+}] = K_{ps}/[I^-]^2 = 7.9 \times 10^{-3} \text{ M} \qquad (5\text{-}32)$$

Figura 5-1
Concentración total de plomo disuelto en función de la concentración de yoduro libre. A la izquierda del mínimo, $[Pb]_{total}$ depende del producto de solubilidad del PbI_2 (s). A medida que $[I^-]$ aumenta, $[Pb]_{total}$ disminuye, debido al efecto de ion común. Para valores elevados de $[I^-]$, el $PbI_2(s)$ comienza a redisolverse debido a que reacciona con I^- para formar iones complejos solubles.

Con base en las expresiones para las constantes de equilibrio de las ecuaciones 5-28 a 5-31, se calculan las concentraciones de las otras especies que contienen plomo:

$$[PbI^+] = K_1[Pb^{2+}][I^-] = (1.0 \times 10^2)(7.9 \times 10^{-3})(1.0 \times 10^{-3}) = 7.9 \times 10^{-4}\text{ M} \quad (5\text{-}33)$$

$$[PbI_2(aq)] = \beta_2[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1.1 \times 10^{-5}\text{ M} \quad (5\text{-}34)$$

$$[PbI_3^-] = \beta_3[Pb^{2+}][I^-]^3 = 6.6 \times 10^{-8}\text{ M} \quad (5\text{-}35)$$

$$[PbI_4^{2-}] = \beta_4[Pb^{2+}][I^-]^4 = 2.4 \times 10^{-10}\text{ M} \quad (5\text{-}36)$$

Si en cambio se toma $[I^-] = 1.0$ M, las concentraciones calculadas son:

$$[Pb^{2+}] = 7.9 \times 10^{-9}\text{ M} \qquad [PbI_3^-] = 6.6 \times 10^{-5}\text{ M}$$

$$[PbI^+] = 7.9 \times 10^{-7}\text{ M} \qquad [PbI_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$[PbI_2(aq)] = 1.1 \times 10^{-5}\text{ M}$$

La concentración total de plomo disuelto es

$$[Pb]_{total} = [Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbI_2(aq)] + [PbI_3^-] + [PbI_4^{2-}] \quad (5\text{-}37)$$

Cuando $[I^-] = 10^{-3}$ M, entonces $[Pb]_{total} = 8.7 \times 10^{-3}$ M, de lo cual 91% es Pb^{2+}. A medida que $[I^-]$ aumenta, $[Pb]_{total}$ disminuye debido al efecto de ion común que actúa sobre la Reacción 5-27. Sin embargo, para una concentración de I^- suficientemente alta, la formación de complejo se vuelve dominante y $[Pb]_{total}$ aumenta (Fig. 5-1). Cuando $[I^-] = 1.0$ M, $[Pb]_{total} = 3.2 \times 10^{-4}$ M, de lo cual 76% es PbI_4^{2-}.

Comentarios Sobre las Constantes de Equilibrio

Si se busca la constante de equilibrio de una reacción química en dos libros distintos, existen muchas probabilidades de que los valores difieran (algunas veces en un orden de magnitud o incluso más). Esto ocurre debido a que la constante puede haber sido determinada en condiciones distintas por investigadores diferentes, y que quizá no usaron las mismas técnicas.

Una de las causas más comunes de variaciones en los valores de K publicados es la composición iónica de la solución. Es importante observar si K se informa para una composición iónica particular o si el valor se obtuvo por extrapolación a fuerza iónica nula. Cuando se requiera utilizar una constante de equilibrio para un trabajo, debe seleccionarse el valor de K determinado en condiciones tan cercanas como sea posible a las que prevalecerán en el experimento. Si el valor de K es crítico en los experimentos, es preferible determinarlo en las mismas condiciones que las de los experimentos.†

† Dos de las compilaciones más útiles de constantes de equilibrio son las de L. G. Sillén y A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (Chemical Society, Londres, Special Publications Núms. 17 y 25, 1964 y 1971), y A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants* (Nueva York: Plenum Press, 1974), una colección de varios volúmenes. Algunos libros que tratan sobre la medición experimental de constantes de equilibrio son los de A. Martell y R. Motekaltis, *Stability Constants: Determination and Use* (Nueva York: VCH Publishers, 1989); K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability* (Nueva York: John Wiley and Sons, 1987); M. Meloun, *Computation of Solution Equilibria* (Nueva York: John Wiley and Sons, 1988); D. J. Leggett, dir., *Computational Methods for the Determination of Formation Constants* (Nueva York: Plenum Press, 1985).

5-6 ¿QUÉ SON LOS ÁCIDOS Y LAS BASES?

Para la química de las soluciones acuosas, un **ácido** se define de manera más conveniente como una sustancia que incrementa la concentración de H_3O^+ cuando se agrega al agua. Por el contrario, una **base** hace disminuir la concentración de H_3O^+ en solución acuosa. La fórmula H_3O^+, que representa al **ion hidronio**, describe con mayor exactitud a la especie que se ha designado por H^+ hasta ahora en este capítulo. El ion hidronio es una combinación de H^+ (un protón; esto es, un átomo de hidrógeno que ha perdido un electrón) con H_2O. Como se verá dentro de poco, un descenso en la concentración de H_3O^+ implica necesariamente un incremento en la de OH^-. Por tanto, una base es una sustancia que incrementa la concentración de OH^- en solución acuosa.

Dos Clasificaciones del Comportamiento Ácido-Base

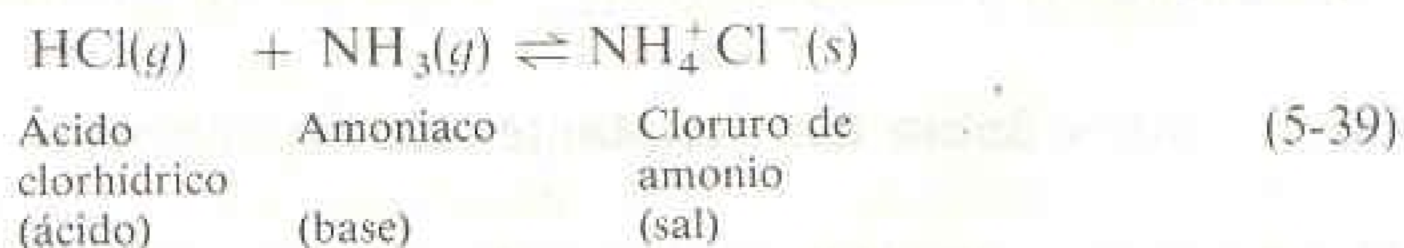
En 1923, Brønsted y Lowry clasificaron los ácidos como donadores de protones, y las bases como receptores de protones. Estas definiciones abarcan las que ya se enunciaron aquí. Por ejemplo, el HCl es un ácido (donador de protones) e incrementa la concentración de H_3O^+ en agua:

Definiciones de Bronsted-Lowry:

ácido: donador de protones
base: receptor de protones

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \qquad (5\text{-}38)$$

La definición de Brønsted-Lowry no requiere que se forme H_3O^+. Por tanto, esta definición puede ampliarse a los solventes no acuosos y aun a la fase gaseosa:

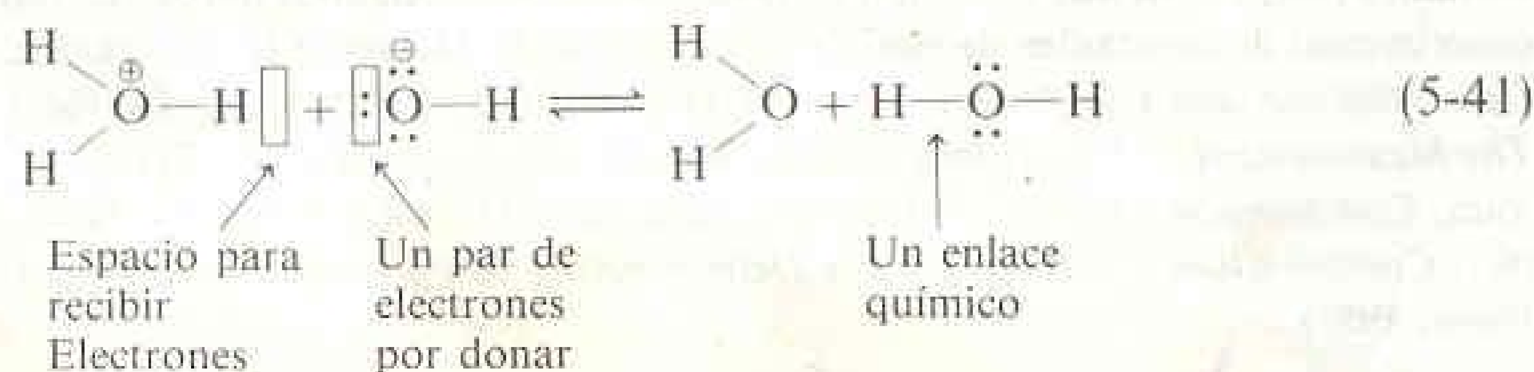


$$HCl(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4^+Cl^-(s) \qquad (5\text{-}39)$$

Cualquier sólido iónico, como el cloruro de amonio, se considera una **sal**. En sentido formal, una sal puede considerarse el producto de una reacción ácido-base. Cuando un ácido y una base reaccionan, se dice que se **neutralizan** mutuamente. La mayoría de las sales son **electrólitos fuertes.** Esto significa que se disocian completamente en sus constituyentes iónicos cuando se disuelven en agua. Así, el cloruro de amonio se convierte en NH_4^+ y Cl^- en solución acuosa:

$$NH_4^+Cl^-(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (5\text{-}40)$$

Otra definición del comportamiento ácido-base es la propuesta por G. N. Lewis en la década de 1920. Él definió los ácidos como receptores de pares electrónicos, y las bases como donadores de dichos pares. Las definiciones de Lewis son más generales e incluyen a las que se acaban de presentar, ya que amplían los conceptos de ácido y de base a especies que no necesariamente tienen H^+ reactivos. Una de las aplicaciones más simples de esta clasificación es el caso de la reacción entre H_3O^+ y OH^- en solución acuosa:



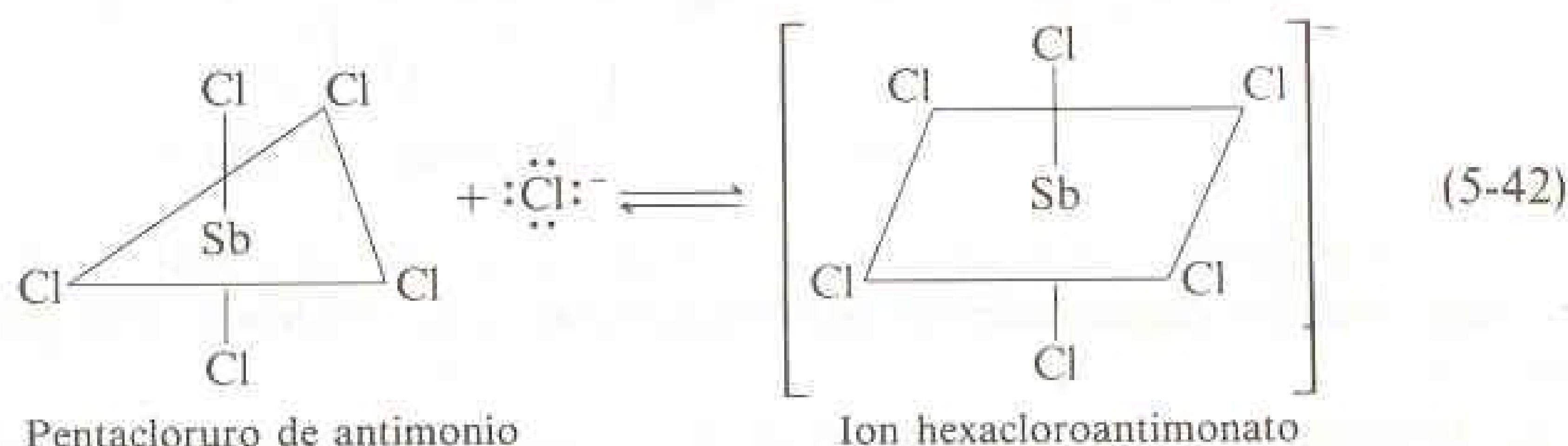
Definiciones de Lewis:

ácido: receptor de pares electrónicos
base: donador de pares electrónicos

El par de electrones donado por el OH^- es aceptado por el H^+ (procedente de la disociación de H_3O^+), formando de este modo un enlace.

Las definiciones de Lewis pueden aplicarse a reacciones que guardan poco parecido con las reacciones ácido-base en medio acuoso. Por ejemplo, la reacción del pentacloruro de antimonio con cloruro en algunos solventes no acuosos puede considerarse una reacción ácido-base:

Estos esquemas representan la configuración y no los enlaces en los complejos. El $SbCl_5$ es una bipirámide trigonal en la que los cinco átomos de Cl están enlazados a Sb. No hay enlaces Cl—Cl. El $SbCl_6^-$ es octaédrico, con seis enlaces Sb—Cl y ningún enlace Cl—Cl. La Reacción 5-42 es un ejemplo de *formación de iones complejos*, que se considera en la Sección 5-5.



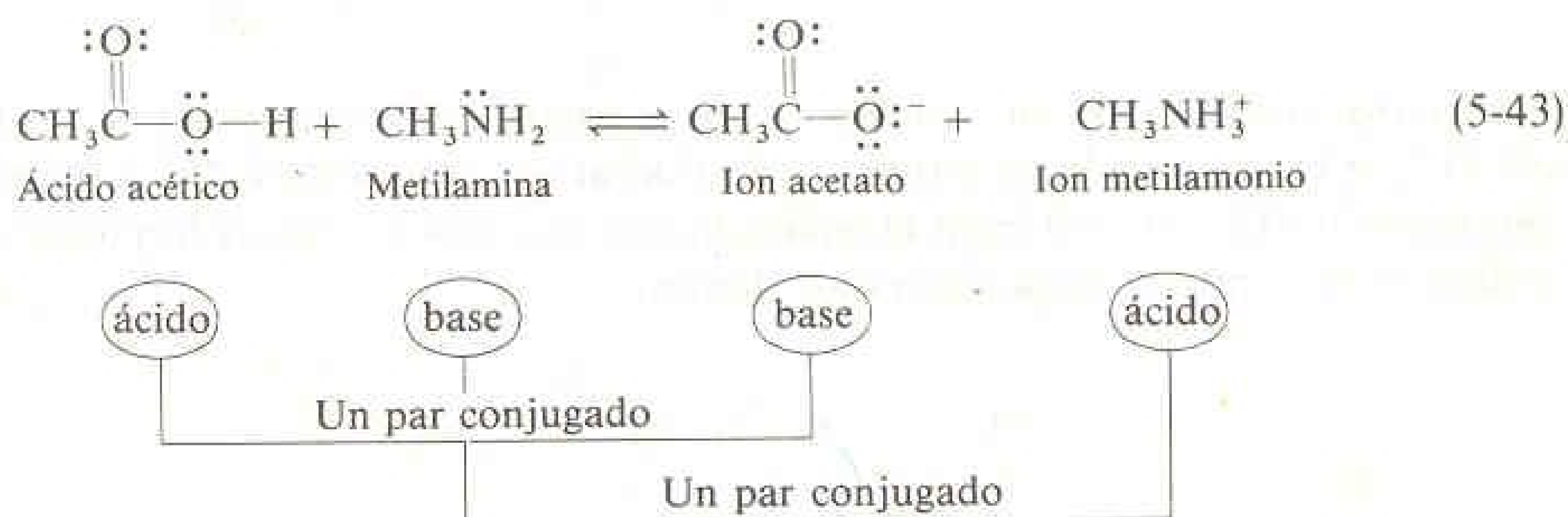
Al aceptar Cl^-, el pentacloruro de antimonio actúa como un **ácido de Lewis.** El ion cloruro dona un par de electrones, por lo que es una **base de Lewis.**

En el resto de este libro, cuando se hable de ácidos y de bases, se hará referencia a los ácidos y bases de Brønsted-Lowry. *Los ácidos de los que hablaremos son donadores de protones, y las bases, receptores de protones.* En efecto, reacciones como la 5-42 son importantes, pero suele considerárseles equilibrios de formación de complejos más que reacciones ácido-base.

Ácidos y Bases Conjugados

Los productos de cualquier reacción entre un ácido y una base también pueden clasificarse como ácidos y bases:

Ácidos y bases conjugados se relacionan mediante la ganancia o pérdida de un protón.



El acetato es una base, puesto que puede aceptar un protón para formar ácido acético. El ion metilamonio es un ácido, en virtud de que puede ceder un protón y formar metilamina. Se dice que el ácido acético y el ion acetato constituyen un **par conjugado ácido-base**. De manera similar, la metilamina y el ion metilamonio son conjugados. *Los ácidos y bases conjugados se relacionan entre sí por la ganancia o pérdida de un* H^+.

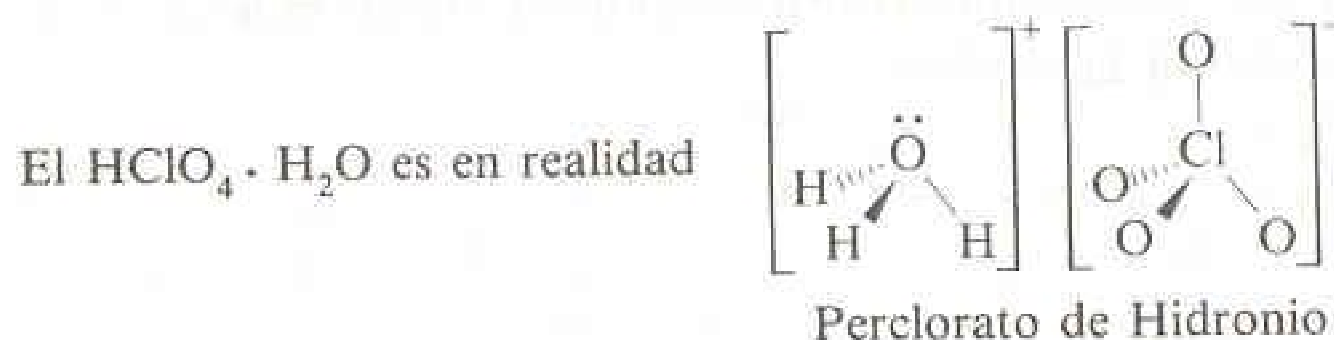
Naturaleza del H^+ y el OH^-

Se escribirá H^+, aun cuando el significado real es H_3O^+.

Para simplificar, aquí se escribirá generalmente H^+, no H_3O^+, como la fórmula para un átomo de hidrógeno ionizado (un protón) en solución acuosa. Pero existe

la certeza de que no existen protones como tales en el agua. La fórmula más simple, que se encuentra en algunas sales cristalinas, es H_3O^+. Por ejemplo, los cristales del compuesto monohidrato de ácido perclórico consisten en iones perclorato, tetraédricos, y iones hidronio (también llamados hidroxonio), piramidales.

Recuérdese que un símbolo triangular (cuña) lleno representa un enlace frente al plano de la página (hacia el lector), y uno con líneas espaciadas representa un enlace con un átomo situado por atrás de la página.



Perclorato de Hidronio

La fórmula $HClO_4 \cdot H_2O$ es una manera de especificar la composición de la sustancia cuando desconocemos su estructura. Una fórmula más exacta sería $H_3O^+ClO_4^-$.

La entalpía de enlace se refiere a la energía (calor) necesaria para romper un enlace químico en fase gaseosa.

Las dimensiones promedio del catión H_3O^+, como se presenta en numerosos cristales, se indican en la Fig. 5-2. La entalpía (o entalpia) del enlace OH del H_3O^+ es de 544 kJ/mol, o sea, aproximadamente 84 kJ/mol más grande que la entalpía del enlace OH del H_2O. En solución acuosa, el catión H_3O^+ guarda estrecha asociación con tres moléculas de agua por medio de enlaces hidrógeno (también llamados enlaces de hidrógeno o puentes de hidrógeno) excepcionalmente fuertes (Fig. 5-3). La distancia O—H · · · O del enlace hidrógeno es de 252 pm, similar a la distancia O—H · · · O de 283 pm que existe entre las moléculas de agua asociadas por enlaces hidrógeno. En SO_2 líquido, donde el catión H_3O^+ no se encuentra rodeado por moléculas de agua, la estructura de dicho catión parece ser planar o muy próxima a un plano.[†] El catión $H_5O_2^+$ es otra especie simple en la que dos moléculas de agua[‡] comparten por igual un mismo ion hidrógeno.

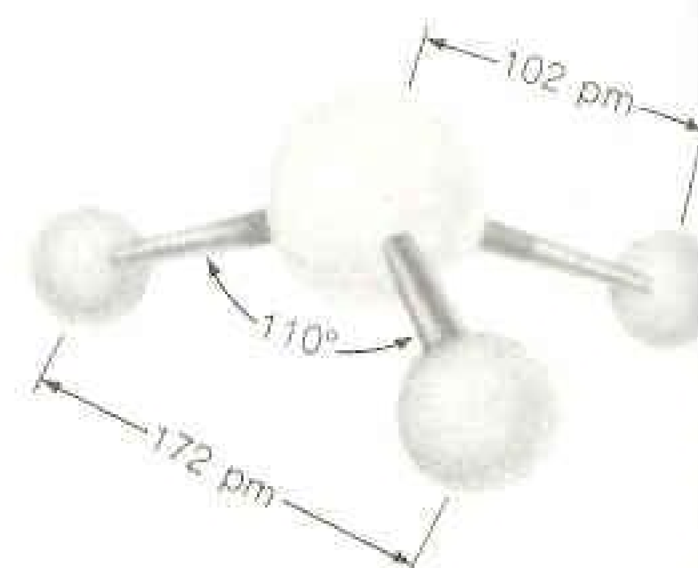
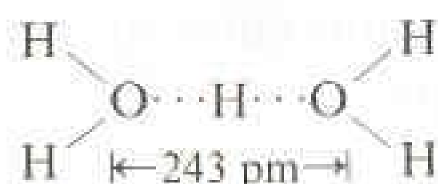
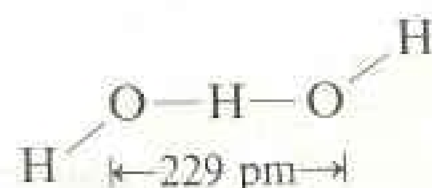


Figura 5-2
Estructura típica del ion H_3O^+, tal como se encuentra en algunos cristales.



La estructura del OH^- en solución es menos conocida, pero el ion $H_3O_2^-$ ("$OH^- \cdot H_2O$") se ha observado en estudios cristalográficos con rayos X.[*] Las uniones centrales O—H—O contienen el enlace hidrógeno más corto que implique a la molécula H_2O que se haya observado jamás.



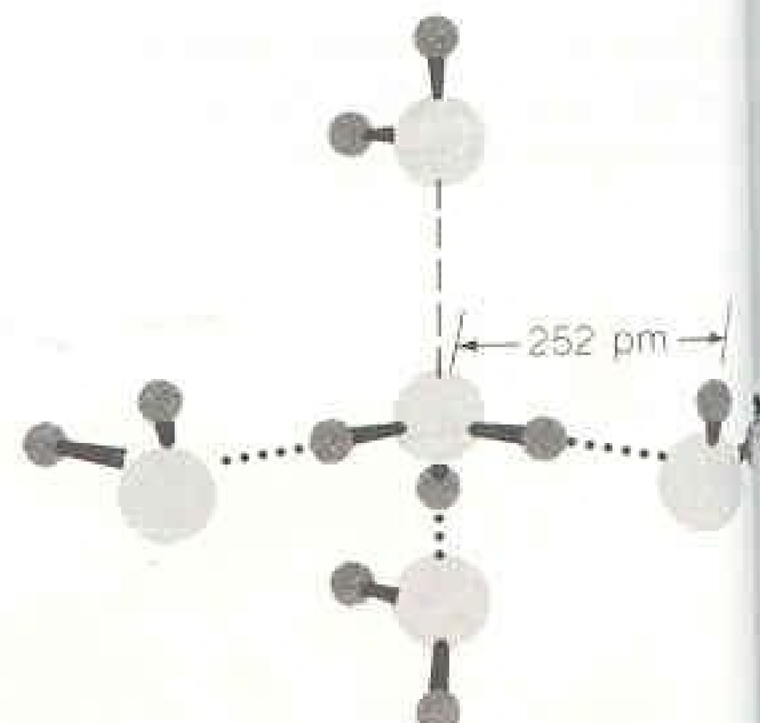


Figura 5-3
Entorno de coordinación típico del H_3O^+ en soluciones acuosas diluidas. Tres moléculas de agua se encuentran unidas por enlaces hidrógeno muy fuertes, y una molécula (la de arriba) es retenida por interacciones ion-dipolo, mucho más débiles.

En numerosos compuestos, la especie $H_3O_2^-$ ha sido observada como ligando capaz de formar puentes del tipo metal —O· · · H · · · O metal. Las distancias O · · · H · · · O varían entre 244 y 252 pm.[§]

En la mayoría de las ecuaciones químicas, aquí se escribirá simplemente H^+, *aunque esto significa en realidad* H_3O^+. Cuando sea necesario hacer resaltar cier-

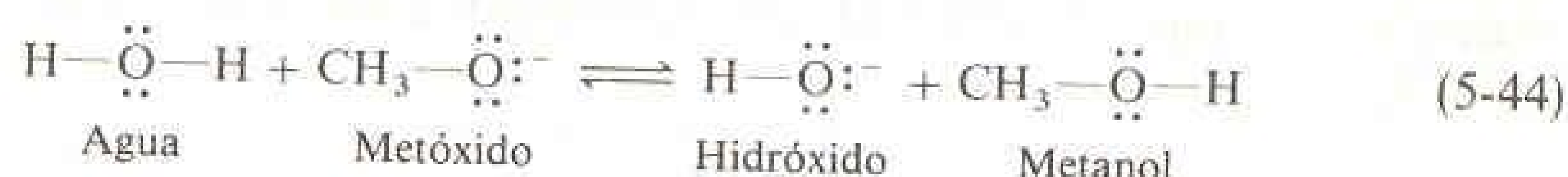
† G. D. Mateescu y G. M. Benedikt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3959 (1979).

‡ F. A. Cotton, C. K. Fair, G. E. Lewis, G. N. Mott, F. K. Ross, A. J. Schultz y J. M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 5319 (1984).

* K. Abu-Dari, K. N. Raymond y D. P. Freyberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3688 (1979).

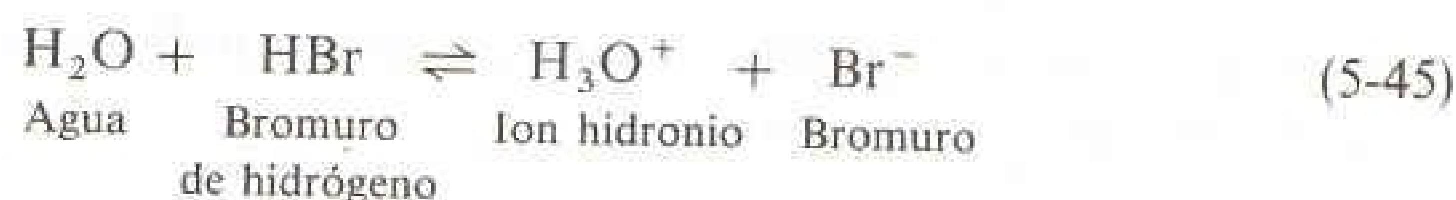
§ A. Bino y D. Gibson, *Inorg. Chem.*, **23**, 109 (1984).

tos aspectos de la química del agua, se escribirá H_3O^+. Por ejemplo, el agua puede ser ácido o base. Es un ácido frente al metóxido:



(5-44)

Sin embargo, frente al bromuro de hidrógeno es una base:



(5-45)

Asimismo, el agua experimenta la autoionización, también llamada **autoprotólisis**, lo cual significa que actúa tanto como ácido cuanto como base:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (5\text{-}46)$$

o bien

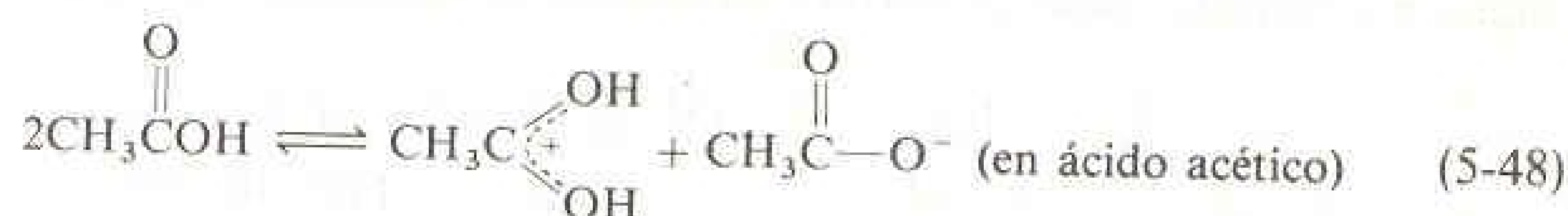
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (5\text{-}47)$$

Debe considerarse que las reacciones 5-46 y 5-47 tienen el mismo significado.

Otros **solventes próticos** (solventes con un protón reactivo) también experimentan autoprotólisis. Un ejemplo es el ácido acético:

Ejemplos de solventes próticos:

H_2O y CH_3CH_2OH



(5-48)

Tabla 5-1

Dependencia de K_w respecto a la temperatura

Temperatura (°C)	K_W	$pK_W = -\log K_W$
0	1.14×10^{-15}	14.944
5	1.85×10^{-15}	14.734
10	2.92×10^{-15}	14.535
15	4.51×10^{-15}	14.346
20	6.81×10^{-15}	14.167
24	1.00×10^{-14}	14.000
25	1.01×10^{-14}	13.996
30	1.47×10^{-14}	13.833
35	2.09×10^{-14}	13.680
40	2.92×10^{-14}	13.535
45	4.02×10^{-14}	13.396
50	5.47×10^{-14}	13.262
100	5.45×10^{-13}	12.264
150	2.31×10^{-12}	11.637
200	5.15×10^{-12}	11.288
250	6.43×10^{-12}	11.192
300	3.93×10^{-12}	11.406
350	5.07×10^{-13}	12.295

El grado en que se realizan estas reacciones de autoprotólisis del agua o de ácido acético es muy pequeño. *Las constantes de autoprotólisis* (constantes de equilibrio) para las reacciones 5-47 y 5-48 son, respectivamente, 1.0×10^{-14} y 3.5×10^{-15} a 25°C.

Ejemplos de solventes **apróticos** (solventes sin protones ácidos):

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$ y CH_3CN

5-7 Índice pH

Se asigna el símbolo K_w a la constante de autoprotólisis del agua (el subíndice w proviene del inglés *water*, agua).

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \quad (5\text{-}49)$$

Recuérdese que el H_2O (el solvente) se omite en la expresión de la constante de equilibrio. El valor $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25°C es suficientemente exacto para los fines de este texto.

La expresión para la constante de equilibrio K_w es

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (5\text{-}50)$$

Igual que para todas las constantes de equilibrio, K_w depende de la temperatura (Tabla 5-1). A 25.00°C (298.15 K), el valor de K_w es 1.01×10^{-14}.

EJEMPLO: Concentración de H^+ y OH^- en Agua Pura a 25°C

Calcular la concentración de H^+ y OH^- en agua pura a 25°C.

La estequiometría de la Reacción 5-49 indica que H^+ y OH^- se producen en una relación molar 1:1. Sus concentraciones deben ser iguales. Designándolas por x, es posible escribir

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] = [x][x]$$
$$\Rightarrow \quad x = 1.0 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

La concentración de H^+ y la de OH^- son ambas de 1.0×10^{-7} M.

EJEMPLO: Concentración de OH^- cuando se conoce $[H^+]$

¿Cuál es la concentración de OH^- si $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ M?

Sustituyendo $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ M en la ecuacuón 5-50 se tiene

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = (1.0 \times 10^{-3})[OH^-]$$
$$\Rightarrow \quad [OH^-] = 1.0 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

Una concentración $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ M da por resultado $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-11}$ M. *Al aumentar la concentración de* H^+, *necesariamente disminuye la de* OH^-, *y viceversa.* Una concentración $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-3}$ M da por resultado $[H^+] = 1.0 \times 10^{-11}$ M.

El **pH** se define de manera aproximada como el logaritmo negativo de la concentración de H^+:

$$pH \approx -\log[H^+] \quad (5\text{-}51)$$

$pH = -\log[H^+]$

En el siguiente capítulo se definirá el pH de manera más precisa en términos de *actividades,* pero para la mayoría de los fines la ecuación 5-51 es una buena definición funcional de pH. En agua pura a 25°C con $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ M, el pH es $-\log(1.0 \times 10^{-7}) = 7.00$. Si la concentración de OH^- es 1.0×10^{-3} M, entonces $[H^+] = 1.0 \times 10^{-11}$ M y el pH es 11.00.

Una relación útil entre las concentraciones de H^+ y OH^- es

$$pH + pOH = -\log(K_w) = 14.00 \quad \text{a } 25°C \tag{5-52}$$

donde $pOH = -\log[OH^-]$, del mismo modo en que $pH = -\log[H^+]$. Ésta es una forma elegante de decir que si $pH = 3.58$, entonces $pOH = 14.00 - 3.58 = 10.42$, o bien $[OH^-] = 10^{-10.42} = 3.8 \times 10^{-11}$ M.

Se extrae el logaritmo de ambos lados de la ecuación 5-50 para deducir la ecuación 5-52:

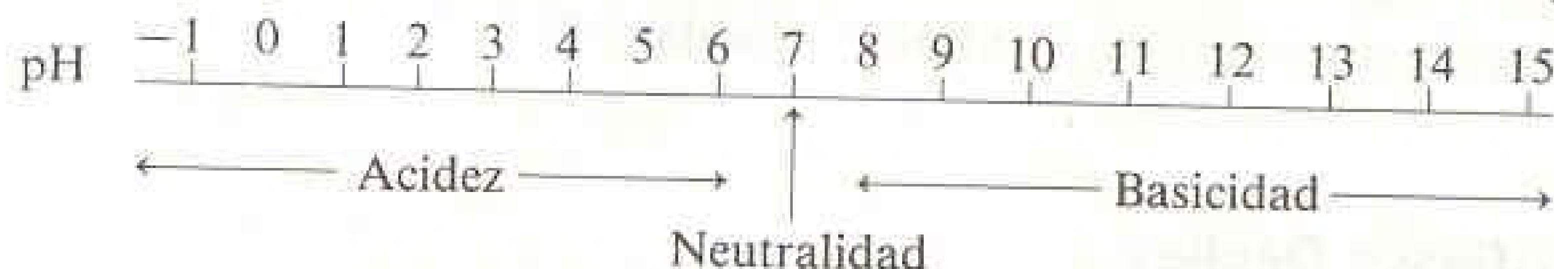
$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$$

$$-\log K_w = pH + pOH$$

$$= 14.00 \text{ a } 25°C$$

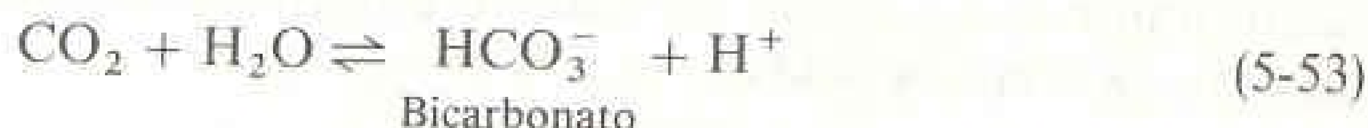
Una solución es ácida si $[H^+] > [OH^-]$. Es básica cuando $[H^+] < [OH^-]$. A 25°C, una solución ácida tiene pH menor de 7, y una básica tiene pH mayor de 7.



El pH suele medirse con un electrodo de vidrio, cuyo funcionamiento se describe en el Cap. 15. Algunos métodos en los cuales las mediciones de pH se amplían hasta valores muy pequeños o muy grandes (a los que el electrodo de vidrio deja de funcionar) se consideran en el Recuadro 11-2.

Si bien el pH de la mayoría de las soluciones se encuentra en el intervalo de 0 a 14, éste no constituye los límites del pH. Un pH de −1.00, por ejemplo, significa $-\log[H^+] = -1.00$, o sea $[H^+] = 10$. Esta concentración se alcanza fácilmente en soluciones concentradas de un ácido fuerte, como el HCl.

¿Existe realmente eso que llamamos agua pura? En la mayoría de los laboratorios, la respuesta es "no". En casi todos los laboratorios, el agua destilada disponible es ácida debido a que contiene CO_2 procedente de la atmósfera. El CO_2 es un ácido debido a la reacción



$$\underset{}{CO_2 + H_2O \rightleftharpoons} \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-} + H^+ \tag{5-53}$$

El dióxido de carbono puede eliminarse en gran parte por ebullición del agua y aislando después esta última de la atmósfera. Otra alternativa es destilar el agua en una atmósfera inerte, por ejemplo de N_2 puro.

Hace unos cien años, Friedrich Kohlrausch y sus alumnos efectuaron cuidadosas mediciones de la conductividad del agua. En su intento de eliminar las impurezas iónicas del agua, encontraron que era necesario destilarla 42 *veces consecutivas* al vacío para reducir la conductividad a su valor límite inferior.

Tabla 5-2
Ácidos y bases fuertes comunes

Fórmula	Nombre
	Ácidos
HCl	Ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno)
HBr	Bromuro de hidrógeno
HI	Yoduro de hidrógeno
H_2SO_4†	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido nítrico
$HClO_4$	Ácido perclórico
	Bases
LiOH	Hidróxido de litio
NaOH	Hidróxido de sodio
KOH	Hidróxido de potasio
RbOH	Hidróxido de rubidio
CsOH	Hidróxido de cesio
R_4NOH‡	Hidróxido de amonio cuaternario

† Para el H_2SO_4, sólo la disociación del primer protón es completa. La disociación del segundo protón tiene constante de equilibrio de 1.0×10^{2}.

‡ Esta es una fórmula general para cualquier hidróxido de un catión amonio cuaternario que contiene cuatro grupos orgánicos. Un ejemplo es el hidróxido de tetrabutilamonio: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+OH^-$.

5-8 FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES

Habitualmente, los ácidos y las bases se clasifican como fuertes o débiles, dependiendo de si reaccionan "por completo" o sólo "parcialmente" para formar H^+ u OH^-. Puesto que existe un intervalo continuo de posibilidades para las reacciones "parciales", no hay una frontera bien definida entre fuerte y débil. Sin embargo, algunos compuestos reaccionan tan completamente que es fácil considerarlos ácidos o bases fuertes y, por convención, cualquier otro comportamiento se define como débil.

Ácidos y Bases Fuertes

Los ácidos y bases fuertes más comunes se enumeran en la Tabla 5-2. Por definición, un ácido o base fuertes se disocian completamente en solución acuosa. Esto es, las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones son muy grandes:

$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \tag{5-54}$$

$$KOH(aq) \rightleftharpoons K^+ + OH^- \tag{5-55}$$

En soluciones acuosas, virtualmente no existen HCl o KOH sin disociar. En la Demostración 5-1 se ilustra una de las consecuencias del comportamiento del HCl como ácido fuerte.

Debe observarse que, si bien los haluros de hidrógeno HCl, HBr y HI son ácidos fuertes, el HF *no* lo es. En el Recuadro 5-4 se explica esta observación inesperada. Para la mayoría de los fines prácticos, los hidróxidos de los metales alcalinotérreos (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}) pueden considerarse bases fuertes, aunque son mucho menos solubles que los hidróxidos de los metales alcalinos y también tienen cierta tendencia a formar complejos MOH^+ (Tabla 5-3).

Tabla 5-3
Equilibrios de los hidróxidos de metales alcalinotérreos

$$M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2OH^-$$
$$K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2$$
$$M^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^+$$
$$K_1 = [MOH^+]/[M^{2+}][OH^-]$$

Metal	$\log K_{ps}$	$\log K_1$
Mg^{2+}	−11.15	2.58
Ca^{2+}	−5.19	1.30
Sr^{2+}	—	0.82
Ba^{2+}	—	0.64

Nota: A 25°C y fuerza iónica = 0.

Ácidos y Bases Débiles

Todo ácido débil, HA, reacciona con el agua conforme a la ecuación

$$HA + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O + A^- \quad (5\text{-}56)$$

la cual tiene exactamente el mismo significado que

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \quad (5\text{-}57)$$

Constante de disociación ácida:

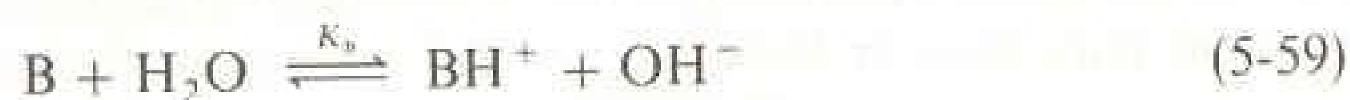
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

La constante de equilibrio para ambas ecuaciones se simboliza K_a, llamada **constante de disociación ácida.**

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (5\text{-}58)$$

Por definición, un ácido débil es aquel que sólo se disocia parcialmente en agua. Esto significa que la K_a es "pequeña" para los ácidos débiles.

Las bases débiles, B, reaccionan con el agua conforme a la ecuación



$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \quad (5\text{-}59)$$

La constante de equilibrio K_b se denomina habitualmente constante de hidrólisis básica o constante de "disociación" de las bases.

Constante de hidrólisis básica:

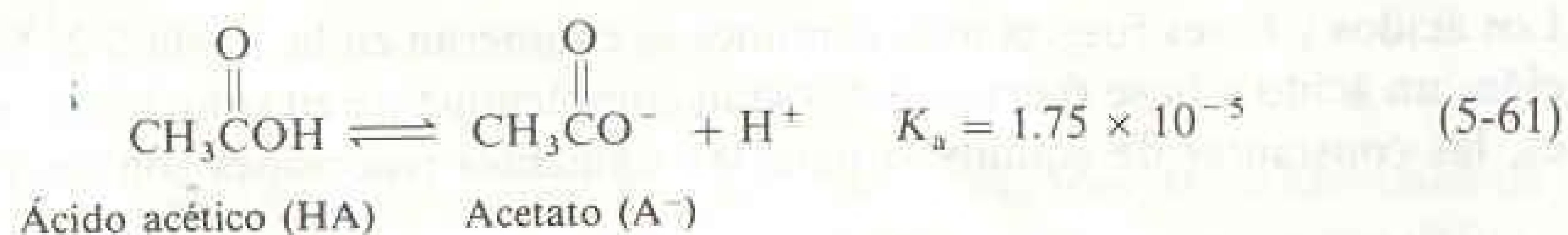
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (5\text{-}60)$$

Por definición, una base débil es aquella para la cual K_b es "pequeña".

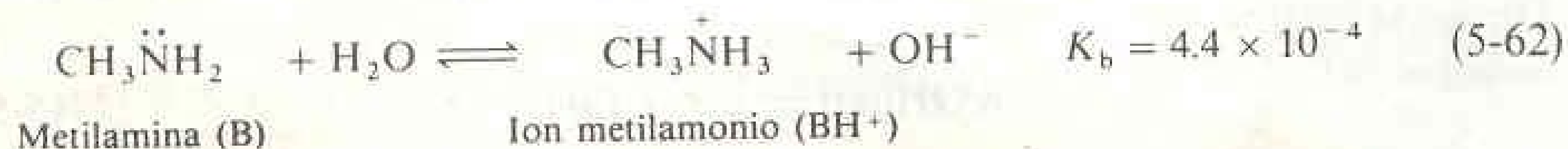
Tipos Comunes de Ácidos y Bases Débiles

El ácido acético y la metilamina son típicos ácido y base débiles comunes.



$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- + H^+ \qquad K_a = 1.75 \times 10^{-5} \quad (5\text{-}61)$$

Ácido acético (HA) — Acetato (A^-)

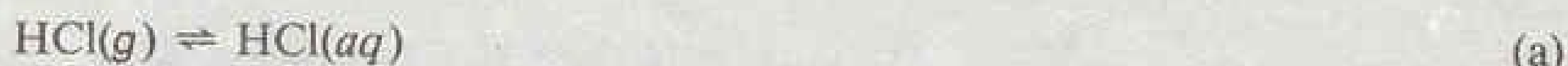


$$CH_3\ddot{N}H_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{N}H_3 + OH^- \qquad K_b = 4.4 \times 10^{-4} \quad (5\text{-}62)$$

Metilamina (B) — Ion metilamonio (BH^+)

Demostración 5-1 LA FUENTE DE HCl

La disociación completa de HCl en H^+ y Cl^- hace que el HCl(g) sea extremadamente soluble en agua.



$$HCl(g) \rightleftharpoons HCl(aq) \qquad \text{(a)}$$

$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) \qquad \text{(b)}$$

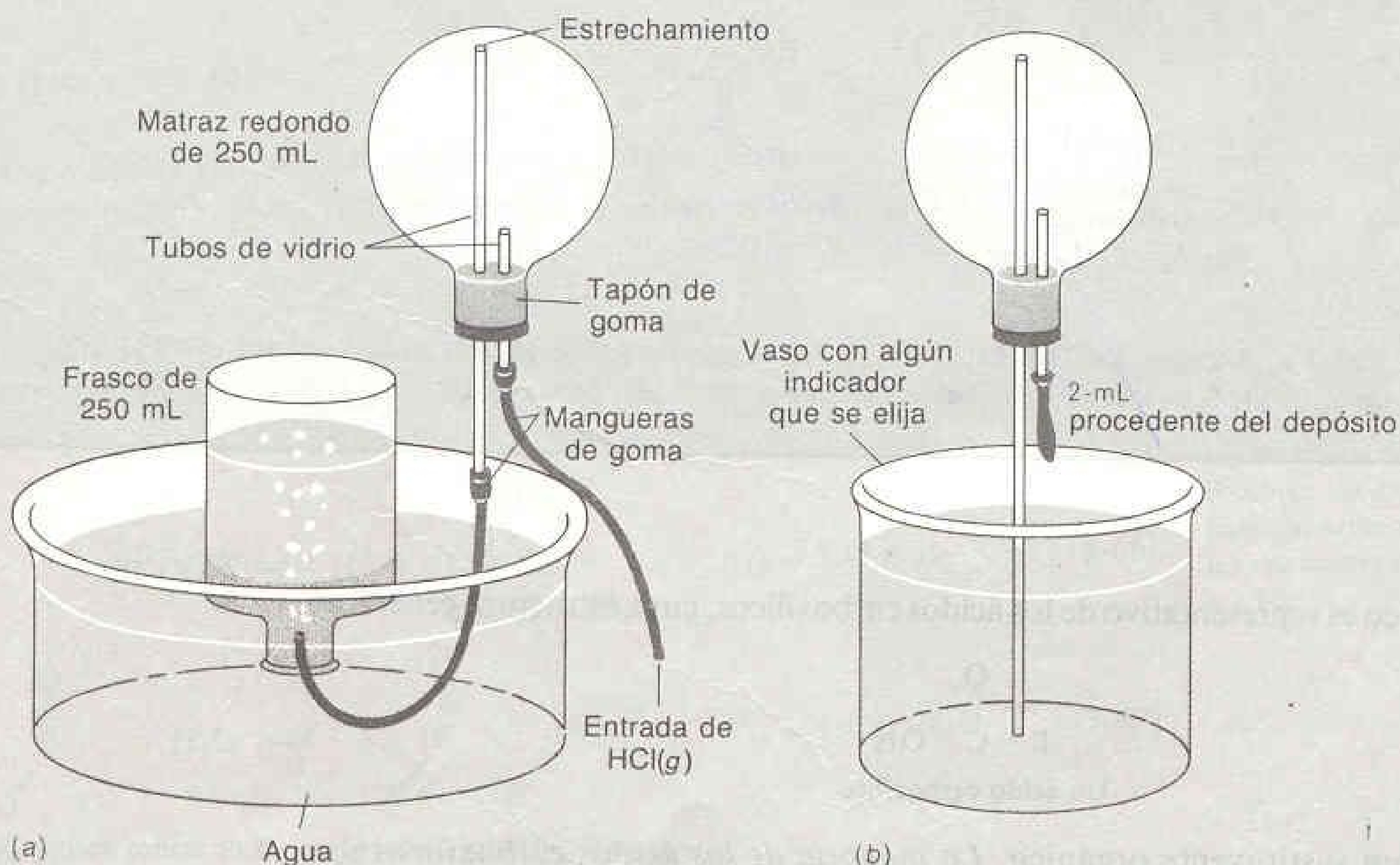
$$\text{Reacción neta} \quad HCl(g) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) \qquad \text{(c)}$$

Puesto que el equilibrio de la reacción (b) se encuentra fuertemente desplazado hacia la derecha, también desplaza en este mismo sentido a la reacción (a).

> *Desafío:* El cambio de energía libre estándar ($\Delta G°$) para la reacción (c) es -36.0 kJ/mol. Demuestre que la constante de equilibrio es 2.0×10^6.

La enorme solubilidad del HCl(g) en agua constituye la base para hacer una fuente de HCl con el montaje que se presenta enseguida. En la Fig. (a), a un matraz esférico de 250 mL invertido que contiene aire se le adaptan un tubo de entrada conectado con una manguera de goma a una fuente de HCl(g), y un tubo de salida dirigido hacia un frasco de 250 mL lleno de agua e invertido. A medida que en el matraz penetra HCl, el aire va siendo desplazado hacia el frasco. Cuando éste se llena de aire, el matraz está prácticamente lleno de HCl(g).

Se retiran las mangueras y se reemplazan por un vaso de precipitados y una perilla de goma [FIG. (b)]. Como indicador se utiliza anaranjado de xilenol, ligeramente alcalino, el cual es rojo o púrpura por encima de pH 7.5 y amarillo por debajo de pH 6.0. Cuando se introduce 1 mL de agua al matraz con la perilla de goma, se crea un vacío y la solución con el indicador pasa al matraz, produciendo una notable fuente (Lámina 1).



> *Pregunta:* Por qué se crea un vacío cuando se introduce agua en el matraz, y por qué cambia de color el indicador cuando esto ocurre?

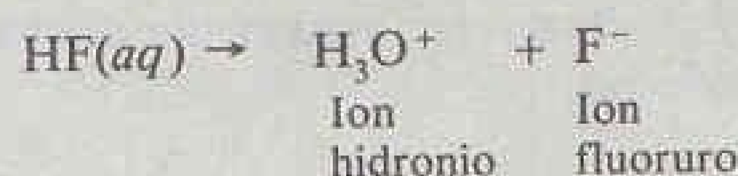
Recuadro 5-4 EL EXTRAÑO COMPORTAMIENTO DEL ÁCIDO FLUORHÍDRICO[†]

Los haluros de hidrógeno HCl, HBr y HI son todos ácidos fuertes, lo cual significa que las reacciones

$$HX(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + X^-$$

(donde X = Cl, Br, I) son completas sin excepción. ¿Por qué entonces el HF se comporta como ácido débil?

La respuesta es extraña. Primero, el HF *sí* cede totalmente su protón al agua:



$$HF(aq) \rightarrow \underset{\text{Ion hidronio}}{H_3O^+} + \underset{\text{Ion fluoruro}}{F^-}$$

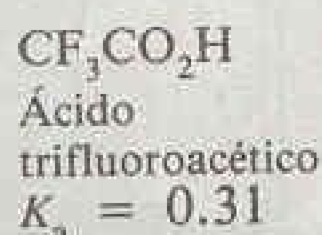
Sin embargo, de todos los elementos es el flúor el que forma los enlaces de hidrógeno más vigorosos. El ion hidronio permanece fuertemente asociado con el ion fluoruro mediante un enlace de hidrógeno. Tal tipo de asociación se llama **par iónico.**

$$H_3O^+ + F^- \rightleftharpoons \underset{\text{Un par iónico}}{F^- \cdots H_3O^+}$$

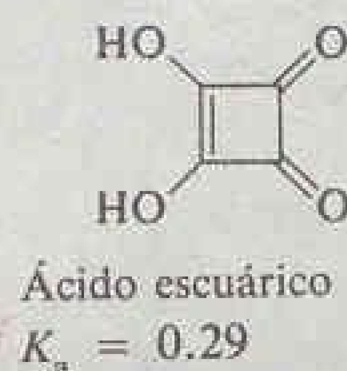
Los pares iónicos son comunes en los solventes no acuosos, los cuales no permiten una disociación iónica tan completa como el agua. Sin embargo, el par iónico fluoruro-hidronio es inusual para las soluciones acuosas.

Así, el HF no se comporta como un ácido fuerte debido a que los iones F^- y H_3O^+ permanecen asociados uno con otro. Al disolver un ion del ácido fuerte HCl en agua, se crea un mol de H_3O^+ libre. Al disolver un mol del ácido "débil" HF en agua, se forma muy poco H_3O^+ libre.

El ácido fluorhídrico no es el único con tendencia a formar pares iónicos. Se piensa que muchos ácidos moderadamente fuertes, como los que se indican a continuación, existen principalmente en la forma de pares iónicos en solución acuosa ($HA + H_2O \rightleftharpoons A^- \cdots H_3O^+$).[‡]



CF_3CO_2H
Ácido trifluoroacético
$K_a = 0.31$



Ácido escuárico
$K_a = 0.29$

[†] P. A. Giguère, *J. Chem. Ed.*, **56**, 571 (1979); P. A. Giguère y S. Turrell, *J. Chem. Soc.*, **102**, 5473 (1980).
[‡] R. I. Gelb, L. M. Schwartz y D. A. Laufer, *J. Chem. Soc.*, **103**, 5664 (1981).

El ácido acético es representativo de los ácidos carboxílicos, cuya estructura general es

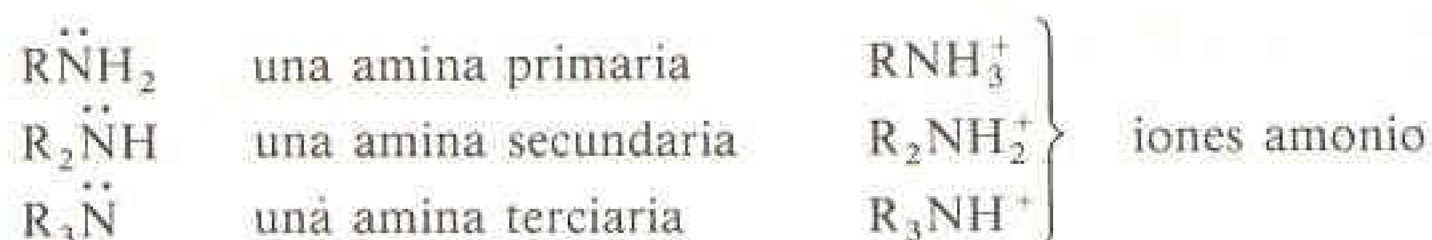
Un ácido carboxílico

donde R es un sustituyente orgánico. *La mayoría de los* **ácidos carboxílicos** *son ácidos débiles, y la mayoría de los* **aniones carboxilato** *son bases débiles.*

Los ácidos carboxílicos (RCO_2H) y los iones amonio (R_3NH^+) son ácidos débiles. Los aniones carboxilato (RCO_2^-) y las aminas (R_3N) son bases débiles.

Un anión carboxilato

La metilamina es una amina representativa, un compuesto que contiene nitrógeno.



$R\ddot{N}H_2$	una amina primaria	RNH_3^+	iones amonio
$R_2\ddot{N}H$	una amina secundaria	$R_2NH_2^+$	
$R_3\ddot{N}$	una amina terciaria	R_3NH^+	

Las **aminas** *son bases débiles, y los* **iones amonio** *son ácidos débiles.* El "precursor" de todas las aminas es el amoniaco, NH_3. Cuando una base como la metilamina reacciona con el agua, el producto que se forma es el ácido conjugado. Esto es, el ion metilamonio producido en la Reacción 5-62 es un ácido débil:

$$\underset{BH^+}{CH_3\overset{+}{N}H_3} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{B}{CH_3\ddot{N}H_2} + H^+ \qquad K_a = 2.3 \times 10^{-11} \qquad (5\text{-}63)$$

El ion metilamonio es el ácido conjugado de la metilamina.

Es necesario aprender a reconocer si un compuesto tiene propiedades básicas. Nótese con cuidado que la sal cloruro de amonio, por ejemplo, se disocia completamente en solución acuosa para formar el catión amonio y el anión cloruro.

$$CH_3\overset{+}{N}H_3Cl^-(s) \rightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3(aq) + Cl^-(aq) \qquad (5\text{-}64)$$

Cloruro de metilamonio

El ion metilamonio, por ser el ácido conjugado de la metilamina, es un ácido débil (Reacción 5-63). El ion cloruro no es ácido ni base. Es la base conjugada de un ácido fuerte, el HCl. Esto significa que el Cl^- *carece virtualmente de tendencia alguna a asociarse con* H^+; de no ser así, el HCl no sería un ácido fuerte. Puede predecirse que una solución de metilamonio es ácida, puesto que el ion metilamonio es un ácido y el Cl^- no es una base.

Aunque para designar una **base** aquí se utilizará habitualmente la letra **B**, y para un **ácido** se empleará el símbolo **HA**, es importante tener presente que $\mathbf{BH}^+$ es también un ácido, y que A^- es también una **base**.

El cloruro de metilamonio es un ácido débil porque

1. Se disocia en $CH_3NH_3^+$ y Cl^-.
2. El $CH_3NH_3^+$ es un ácido débil, el conjugado de la base débil CH_3NH_2.
3. El Cl^- carece de propiedades básicas. Es el conjugado del ácido fuerte HCl. Esto es, el HCl se disocia completamente.

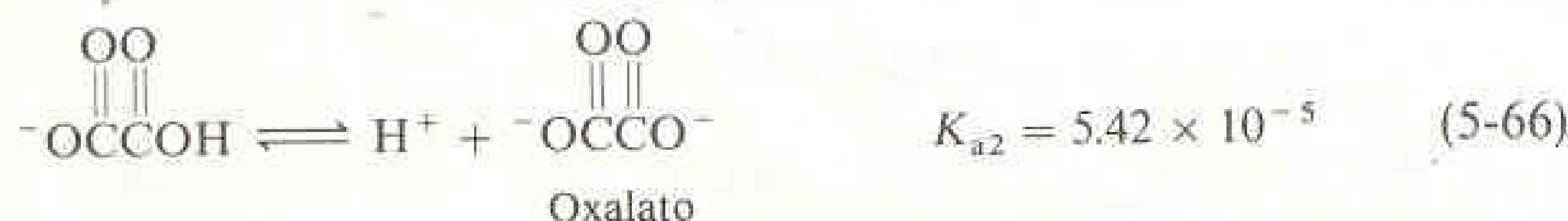
Desafío: El fenol es un ácido débil. Demuestre que una solución del compuesto iónico llamado fenolato de potasio ($C_6H_5O^- K^+$) debe ser básica.

Ácidos y Bases Polipróticos

Los llamados **ácidos y bases polipróticos** son compuestos que pueden donar o recibir más de un protón. Por ejemplo, el ácido oxálico es diprótico, y el fosfato es tribásico:

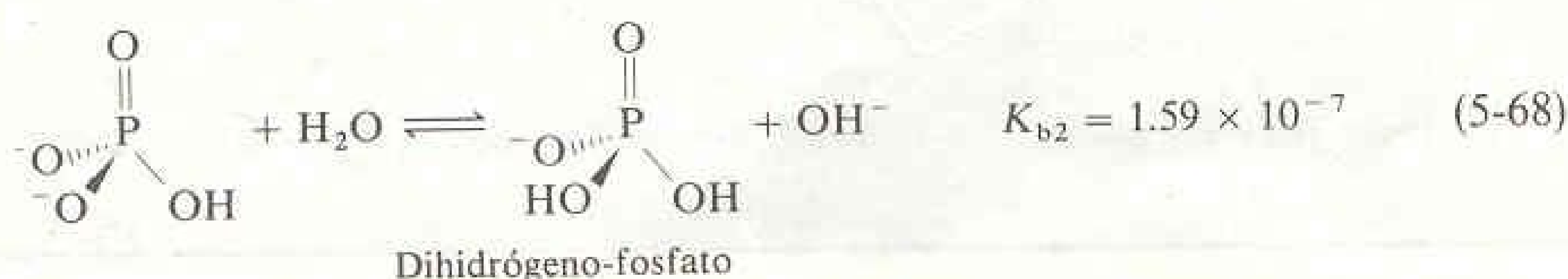
Notación para las constantes de equilibrio de ácidos y bases: K_{a1} se refiere a la especie ácida con el máximo número de protones, y K_{b1} se refiere a la especie básica con el número mínimo de protones. Se omitirá habitualmente el subíndice a en las constantes de disociación de los ácidos.

$$\underset{\text{Ácido oxálico}}{HOCCOH} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Monohidrógeno-oxalato}}{{}^-OCCOH} \qquad K_{a1} = 5.60 \times 10^{-2} \qquad (5\text{-}65)$$

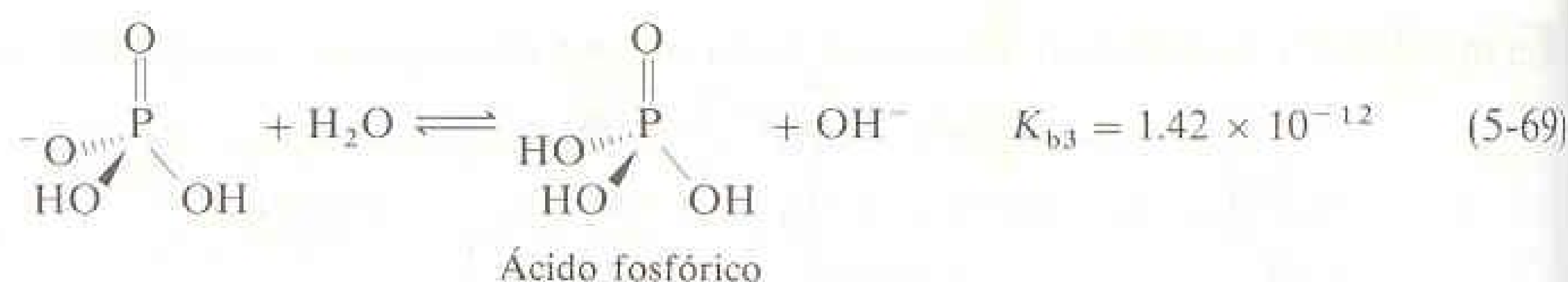


$$^-OCCOH \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Oxalato}}{{}^-OCCO^-} \qquad K_{a2} = 5.42 \times 10^{-5} \qquad (5\text{-}66)$$

$$\text{Fosfato} + H_2O \rightleftharpoons \text{Monohidrógeno-fosfato} + OH^- \qquad K_{b1} = 1.4 \times 10^{-2} \qquad (5\text{-}67)$$



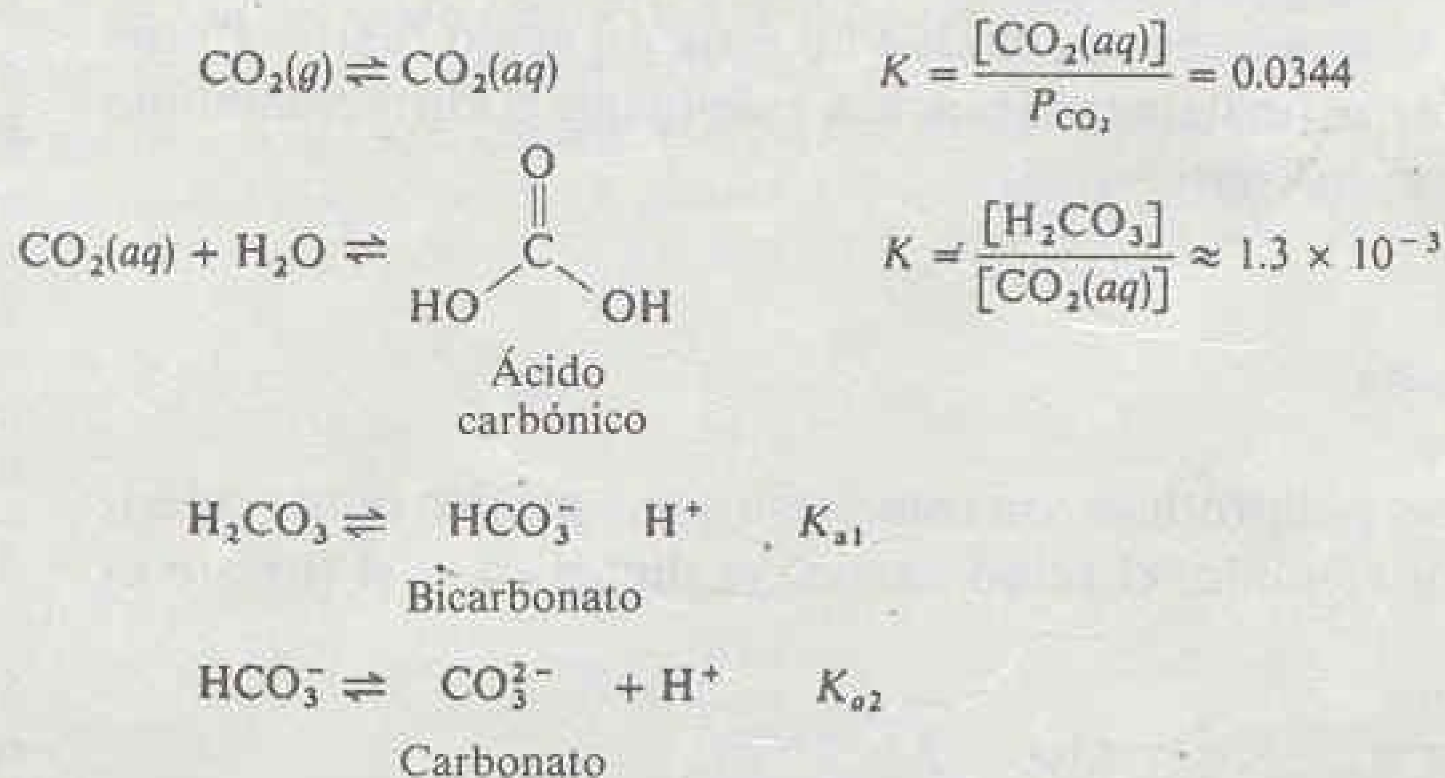
$$\text{Monohidrógeno-fosfato} + H_2O \rightleftharpoons \text{Dihidrógeno-fosfato} + OH^- \qquad K_{b2} = 1.59 \times 10^{-7} \qquad (5\text{-}68)$$



La notación estándar para las constantes sucesivas de disociación de un ácido poliprótico es K_1, K_2, K_3, etc. Esto es, habitualmente se omite el subíndice a. Este subíndice se conservará o se omitirá dependiendo de la necesidad de claridad en el texto. Para las constantes sucesivas de hidrólisis básica se conservará el subíndice b. Los ejemplos anteriores ilustran que K_{a1} (o K_1) *se refiere a la especie ácida con el máximo número de protones, y que* K_{b1} *se refiere a la especie básica con el menor número de protones.* El ácido carbónico, ácido carboxílico diprótico derivado del CO_2, se describe en el Recuadro 5-5.

Recuadro 5-5 EL ÁCIDO CARBÓNICO[†]

El ácido carbónico es la forma ácida del dióxido de carbono disuelto.



A primera vista, su comportamiento como ácido diprótico parece anómalo, debido a que el valor de K_{a1} es aproximadamente 10^2 a 10^4 veces más pequeño que el de K_a para otros ácidos carboxílicos.

$$H_2CO_3 \quad K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7}$$

CH_3CO_2H Ácido acético	$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ Ácido fórmico	HCO_2H	$K_a = 1.80 \times 10^{-4}$
$N{\equiv}CCH_2CO_2H$ Ácido cianoacético	$K_a = 3.37 \times 10^{-3}$ Ácido glicólico	$HOCH_2CO_2H$	$K_a = 1.48 \times 10^{-4}$

La razón de esta aparente anomalía no es que el H_2CO_3 sea insólito, sino más bien que el valor que se da habitualmente para K_{a1} se refiere a la ecuación

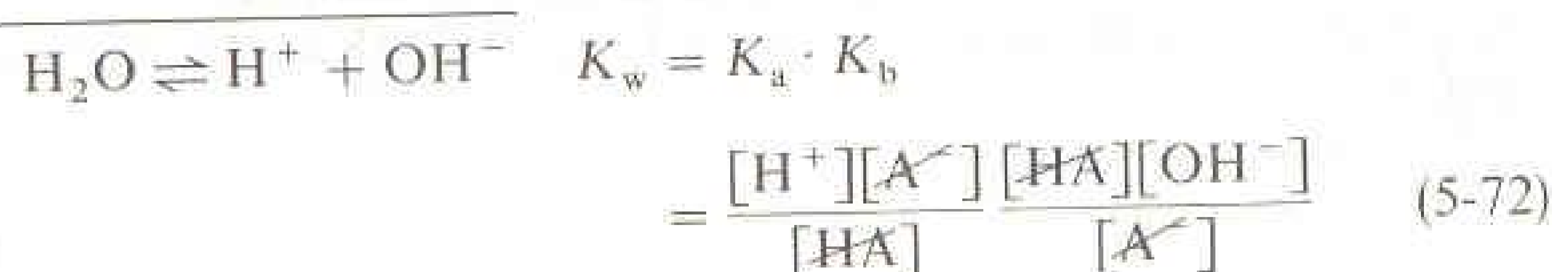
[†] M. Kern, *J. Chem. Ed.*, **37**, 14 (1960); H. S. Harned y R. Davis, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2030 (1943).

Relación Entre K_a y K_b

Existe una muy importante relación entre K_a y K_b de un par ácido-base conjugado en solución acuosa. Deduciremos este resultado partiendo del ácido HA y su base conjugada A^-.

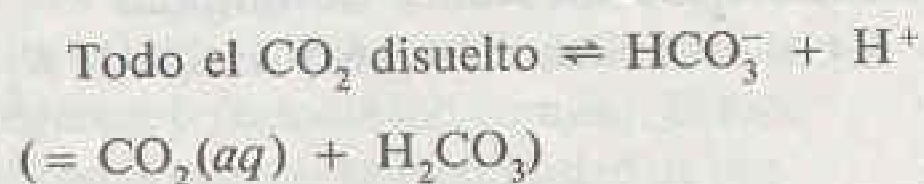
$$\cancel{HA} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{A^-} \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (5\text{-}70)$$

$$\cancel{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \cancel{HA} + OH^- \qquad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad (5\text{-}71)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = K_a \cdot K_b$$

$$= \frac{[H^+][\cancel{A^-}]}{[\cancel{HA}]} \frac{[\cancel{HA}][OH^-]}{[\cancel{A^-}]} \qquad (5\text{-}72)$$



Todo el CO_2 disuelto $\rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
$(= CO_2(aq) + H_2CO_3)$

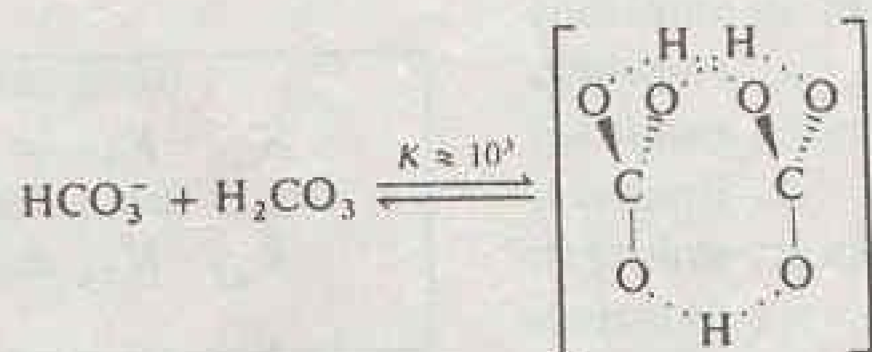
$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(aq) + H_2CO_3]} = 4.45 \times 10^{-7}$$

Del CO_2 disuelto, sólo alrededor de 0.2% se encuentra en la forma H_2CO_3. Cuando se utiliza el valor real de $[H_2CO_3]$, en vez del valor de $[H_2CO_3 + CO_2(aq)]$, la constante de equilibrio es

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 2 \times 10^{-4}$$

La hidratación del CO_2 y la deshidratación del H_2CO_3 son reacciones sorprendentemente lentas, lo que es fácil demostrar en el aula.† Las células vivas utilizan una enzima, la *anhidrasa carbónica*, para acelerar el equilibrio entre H_2CO_3 y CO_2, con el fin de procesar este importante metabolito.

Titulaciones muy cuidadosas revelan la existencia de otra especie en el sistema del ácido carbónico. Se cree que es el producto de la reacción de H_2CO_3 con HCO_3^-:



Actualmente, la naturaleza de esta especie es especulativa, aunque puede ser la estructura con triple enlace de hidrógeno que aquí se representa.

† A. K. Covington, *Chem. Soc. Rev.*, **14**, 265 (1985).

$K_a \cdot K_b = K_w$ para un par conjugado ácido-base en solución acuosa.

Al sumar las reacciones 5-70 y 5-71, se multiplican sus constantes de equilibrio, y de este modo se obtiene un resultado de gran utilidad:

$$K_a \cdot K_b = K_w \tag{5-73}$$

La ecuación 5-73 es válida para cualquier ácido y su base conjugada en solución acuosa.

EJEMPLO: Forma de Hallar K_b de una Base Conjugada

Para el ácido acético, el valor de K_a es 1.75×10^{-5} (Reacción 5-61). Hallar la K_b del ion acetato.

La solución es trivial:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

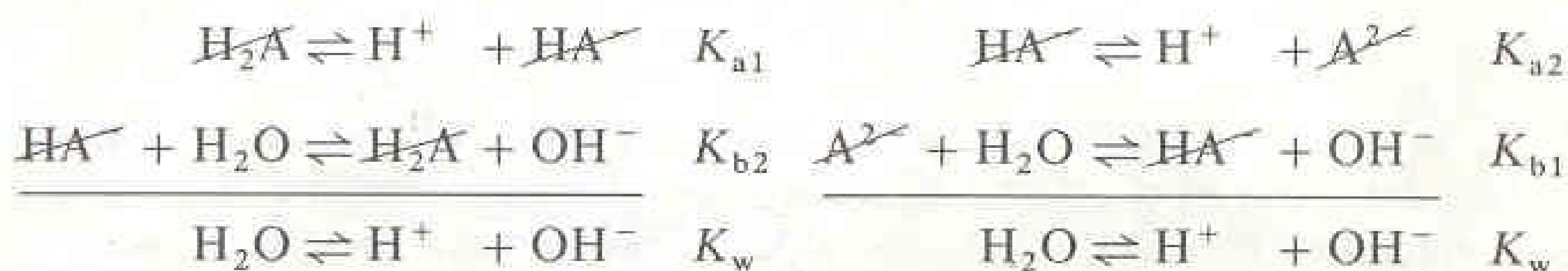
EJEMPLO: Forma de Hallar K_a de un Ácido Conjugado

Para la metilamina, $K_b = 4.4 \times 10^{-4}$ (Reacción 5-62). Hallar la K_a del ion metilamonio.

De nuevo:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2.3 \times 10^{-11}$$

Para un ácido diprótico, es posible deducir relaciones entre cada uno de los dos ácidos y sus bases conjugadas:



Los resultados finales son

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \tag{5-74}$$

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \tag{5-75}$$

Desafío: Deduzca las siguientes relaciones para un ácido triprótico:

$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w \tag{5-76}$$

$$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w \tag{5-77}$$

$$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w \tag{5-78}$$

Resumen

En el equilibrio, las velocidades o rapideces de conversión de las especies en uno y otro sentidos de una transformación química son iguales. Para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la constante de equilibrio es $K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$. Las concentraciones de los solutos deben expresarse en moles por litro; las de los gases, en atmósferas; y las de los líquidos y sólidos puros, así como las de los solventes, se omiten. Cuando el sentido de una reacción se invierte, $K' = 1/K$. Cuando dos reacciones se suman, $K_3 = K_1K_2$. El valor de la constante de equilibrio puede calcularse a partir del cambio de energía libre de la reacción química: $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ El principio de Le Châtelier permite predecir el efecto de la adición de reactivos o productos así como el de los cambios de temperatura sobre una reacción química. El cociente de reacción, Q, se emplea para saber si un sistema se encuentra en equilibrio o cómo debe cambiar para alcanzar el equilibrio.

El producto de solubilidad, el cual es la constante de equilibrio para la disolución de una sal sólida, se utiliza para calcular la solubilidad de una sal en solución acuosa. Cuando uno de los iones de dicha sal se encuentra ya en la solución, la solubilidad de la sal decrece (efecto de ion común). El lector debe estar preparado para evaluar la factibilidad de precipitar selectivamente un ion de una solución que contenga otros iones. En presencia de concentraciones elevadas de ligando, un ion metálico precipitado puede redisolverse debido a la formación de iones complejos solubles. Plantear y resolver problemas de equilibrio son aptitudes importantes, al igual que el uso y la comprobación de aproximaciones numéricas.

Los ácidos son donadores de protones, y las bases son receptores de protones. Los ácidos incrementan la concentración de H_3O^+ en solución acuosa, y las bases elevan la concentración de OH^-. Un par ácido-base en el que los integrantes se relacionan mediante la ganancia o pérdida de un solo protón se define como par conjugado. Cuando un protón se transfiere de una molécula a otra, pertenecientes a un solvente prótico, la reacción se llama autoprotólisis.

El pH se define como $pH = -\log[H^+]$ (en el siguiente capítulo, esta definición se modificará para considerar la actividad). K_a es la constante de equilibrio para la disociación de un ácido: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; K_b es la constante de hidrólisis para la reacción $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$. Cuando K_a o K_b son grandes, se dice que el ácido o la base son fuertes; en cualquier otro caso, el ácido o la base son débiles. En la Tabla 5-2 se presentan los ácidos y bases fuertes más comunes. Los ácidos débiles más comunes son los ácidos carboxílicos (RCO_2H), y las bases débiles más comunes son las aminas(R_3N:). Los aniones carboxilato (RCO_2^-) son bases débiles, y los iones amonio (R_3NH^+) son ácidos débiles. Para un par conjugado ácido-base, $K_a \cdot K_b = K_w$. Para los ácidos polipróticos, las constantes de disociación ácida sucesivas se denotan K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, . . ., o simplemente K_1, K_2, K_3, . . . Para las especies polibásicas, las constantes de hidrólisis sucesivas se denotan K_{b1}, K_{b2}, K_{b3}, . . . Para un sistema poliprótico con n protones, la relación entre la i-ésima K_a y la $(n - i)$-ésima K_b es $K_{ai} \cdot K_{b(n-i)} = K_w$.

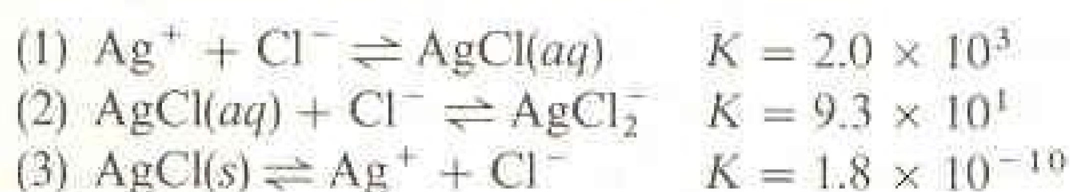
Terminología

ácido (*acid*)
ácido carboxílico (*carboxylic acid*)
ácido de Bronsted-Lowry (*Brφnsted-Lowry* acid)
ácido de Lewis (*Lewis acid*)
ácidos y bases polipróticos (*polyprotic acids and bases*)
amina (*amine*)
anión carboxilato (*carboxylate anion*)
autoprotólisis (*autoprotolysis*)
base (*base*)
base de Bronsted-Lowry (*Brφnsted-Lowry* base)
base de Lewis (*Lewis base*)
cociente de reacción (*reaction quotient*)
constante de disociación ácida (Ka) (*acid dissociation constant*)
constante de "disociación" de las bases (Kb) (*base "dissociation" constant*)
constante de equilibrio (*equilibrium constant*)
constante de hidrólisis básica (Kb) (*base hydrolysis constant*)
constante global de formación (*overall formation constant*)
constante sucesiva de formación (*stepwise formation constant*)
coprecipitación (*coprecipitation*)
dismutación (*disproportionation*)
efecto de ion común (*common ion effect*)
electrólito fuerte (*strong electrolyte*)
endotérmico (*endothermic*)
energía libre de Gibbs (*Gibbs free energy*)
entalpía (o entalpia) (*enthalpy*)
entropía (*entropy*)
estado estándar (*standard state*)

exotérmico (*exothermic*)
ion amonio (*ammonium ion*)
ion complejo (*complex ion*)
ion hidronio (*hydronium ion*)
ligando (*ligand*)
neutralización (*neutralization*)
par conjugado ácido-base (*conjugate acid-base pair*)
par iónico (*ion pair*)
pH (*pH*)
principio de Le Châtelier (*Le Châtelier's principle*)
producto de solubilidad (*solubility product*)
sal (*salt*)
solución ácida (*acidic solution*)
solución básica (*basic solution*)
solución saturada (*saturated solution*)
solvente aprótico (*aprotic solvent*)
solvente prótico (*protic solvent*)

Ejercicios

5-A. Considere los siguientes equilibrios, en los cuales todos los iones están en solución acuosa:



(1) $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$ $\quad K = 2.0 \times 10^3$
(2) $AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$ $\quad K = 9.3 \times 10^1$
(3) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $\quad K = 1.8 \times 10^{-10}$

(a) Calcule el valor numérico de la constante de equilibrio para la reacción $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$.
(b) Calcule la concentración de $AgCl(aq)$ en equilibrio con un exceso de AgCl sólido sin disolver.
(c) Halle el valor numérico de K para la reacción $AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$.

5-B. Se deja que la Reacción 5-12 alcance el equilibrio en una solución que contiene inicialmente BrO_3^- 0.010 0 M, Cr^{3+} 0.010 0 M, y H^+ 1.00 M.
(a) Establezca una ecuación análoga a la 5-20 para encontrar concentraciones en el equilibrio.
(b) Si se advierte que para la Reacción 5-12 $K = 1 \times 10^{11}$, es razonable suponer que la reacción es prácticamente completa. Esto es, se espera que ambas concentraciones, la de Br^- y la de $Cr_2O_7^{2-}$, sean cercanas a 0.005 00 M en el equilibrio. (¿Por qué?) Utilizando estas concentraciones para Br^- y $Cr_2O_7^{2-}$, halle las de BrO_3^- y Cr^{3+} en el equilibrio. Observe que Cr^{3+} es el *reactivo limitante* en este problema. La reacción consume todo el Cr^{3+} antes de que reaccione la totalidad del BrO_3^-.

5-C. ¿Cuántos gramos de yodato de lantano, $La(IO_3)_3$ (que se disocia en La^{3+} y $3IO_3^-$), pueden disolverse en 250.0 mL de (a) agua y (b) $LiIO_3$ 0.050 M?

5-D. De las siguientes sales, ¿cuál es la más soluble (moles de metal disueltos por litro de solución) en agua?
(a) $Ba(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 1.5 \times 19^{-9}$) o bien $Ca(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 7.1 \times 10^{-7}$)
(b) $TlIO_3$ ($K_{ps} = 3.1 \times 10^{-6}$) o bien $Sr(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 3.3 \times 10^{-7}$)

5-E. El Fe(III) puede precipitar a partir de soluciones ácidas por adición de OH^- para formar $Fe(OH)_3(s)$. ¿Para qué concentración de OH^- la concentración de Fe(III) habrá disminuido hasta 1.0×10^{-10} M? Si en vez de Fe(III) se usa Fe(II), ¿qué concentración de OH^- se requiere para reducir la concentración de hierro hasta 1.0×10^{-10} M?

5-F. Se desea realizar una separación con cuantitatividad del 99% de Ca^{2+} 0.010 M y Ce^{3+} 0.010 M por precipitación con oxalato ($C_2O_4^{2-}$). Conociendo los productos de solubilidad que se presentan enseguida, determine si la operación es factible.

$CaC_2O_4 \quad K_{ps} = 1.3 \times 10^{-8}$

$Ce_2(C_2O_4)_3 \quad K_{ps} = 3 \times 10^{-29}$

5-G. Para una solución de Ni^{2+} y etilendiamina, las siguientes constantes de equilibrio son válidas a 20°C:

$Ni^{2+} + H_2NCH_2CH_2NH_2 \rightleftharpoons Ni(en)^{2+}$ $\quad \log K_1 = 7.52$
Etilendiamina
(se abrevia "en")

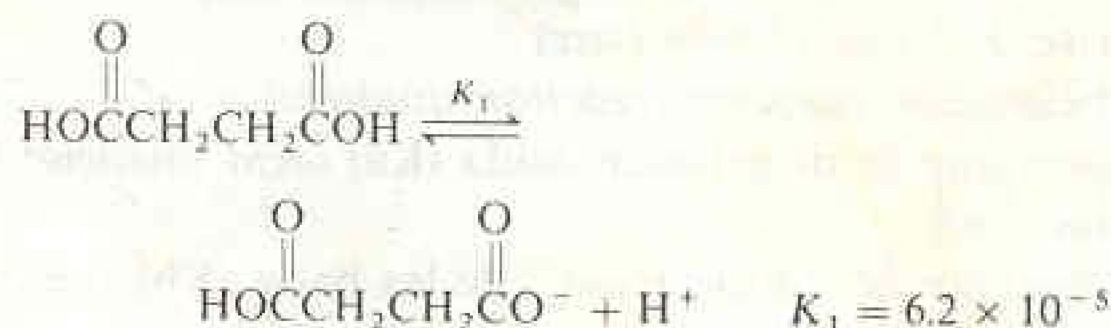
$Ni(en)^{2+} + en \rightleftharpoons Ni(en)_2^{2+}$ $\quad \log K_2 = 6.32$

$Ni(en)_2^{2+} + en \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}$ $\quad \log K_3 = 4.49$

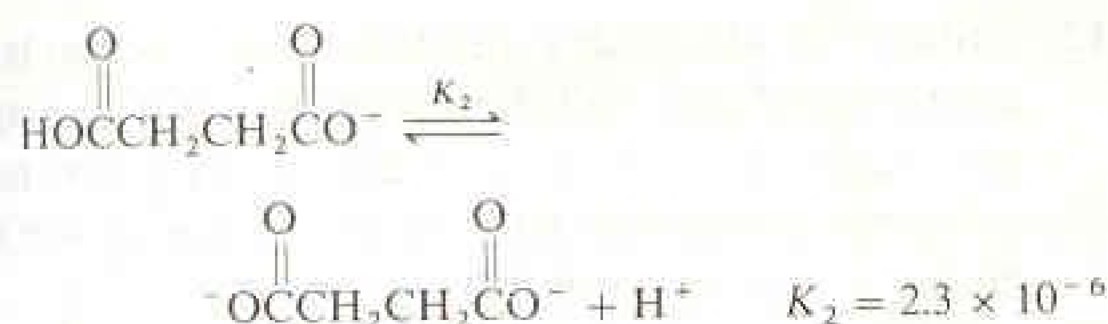
Calcule la concentración de Ni^{2+} libre en una solución que se prepara mezclando 0.100 mol de en con 1.00 mL de Ni^{2+} 0.010 0 M y diluyendo hasta 1.00 L. *Sugerencia:* Empiece suponiendo que todo el Ni se encuentra en la forma de $Ni(en)_3^{2+}$ (es decir, $[Ni(en)_3^{2+}] = 1.00 \times 10{-}5$ M).

5-H. Si cada una de las siguientes sustancias se disuelve en agua, ¿resultará la solución ácida, básica o neutra?
(a) Na^+Br^- (b) $Na^+CH_3CO_2^-$
(c) $NH_4^+Cl^-$ (d) K_3PO_4
(e) $(CH_3)_4N^+Cl^-$ (f) $(CH_3)_4N^+$ [benceno] $-CO_2^-$

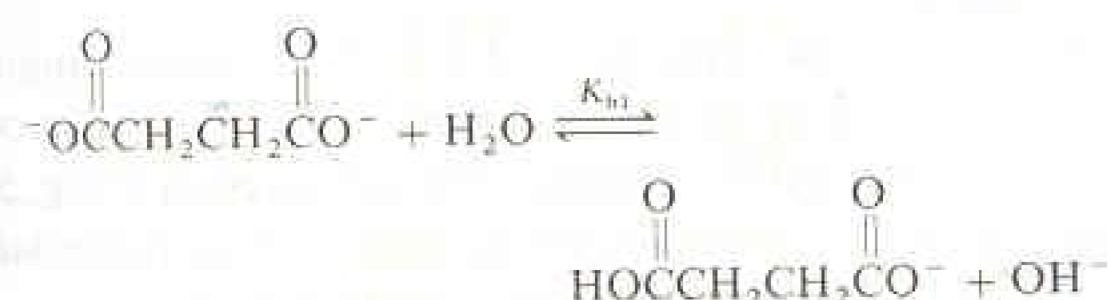
5-I. El ácido succínico se disocia como sigue:

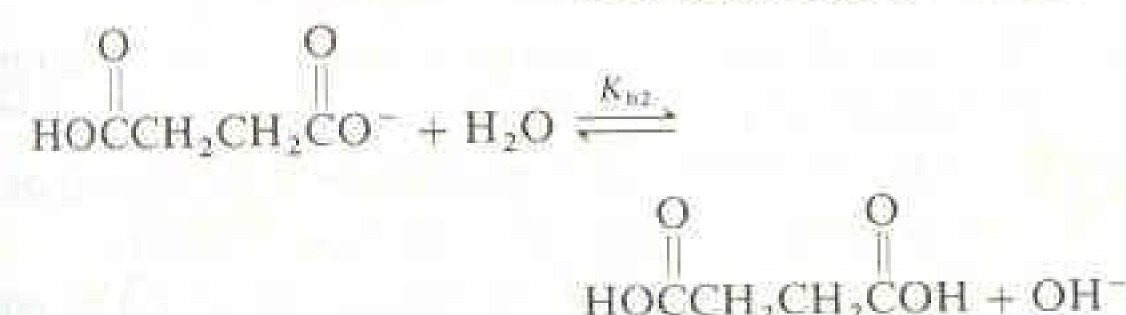


$HOCCH_2CH_2COH \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HOCCH_2CH_2CO^- + H^+ \quad K_1 = 6.2 \times 10^{-5}$

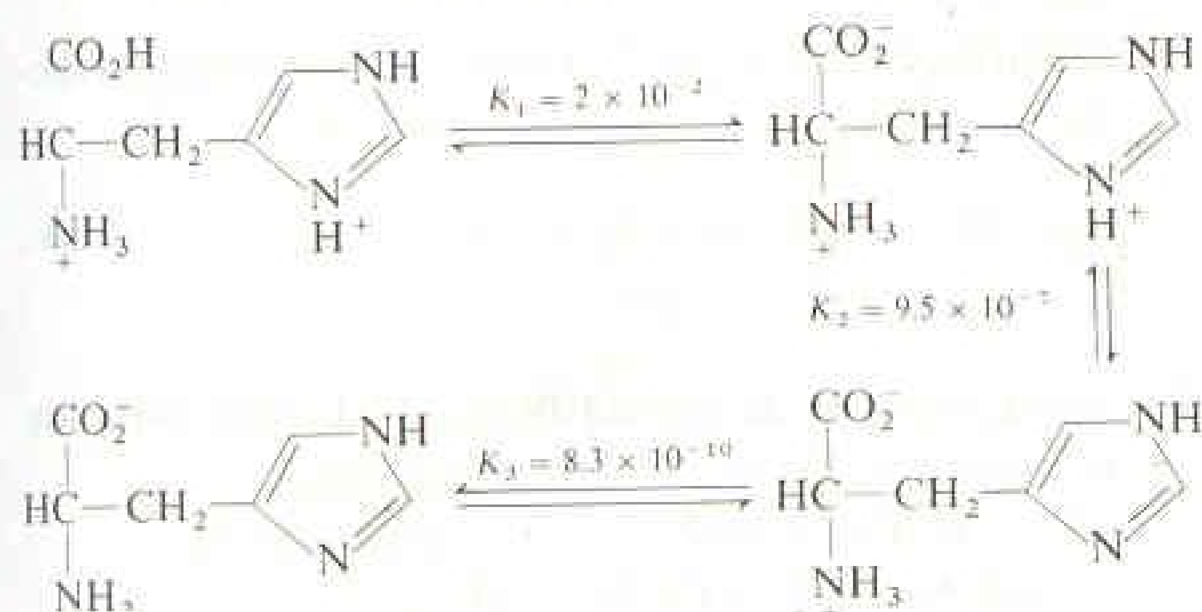


Calcule k_{b1} y K_{b2} para las siguientes reacciones:

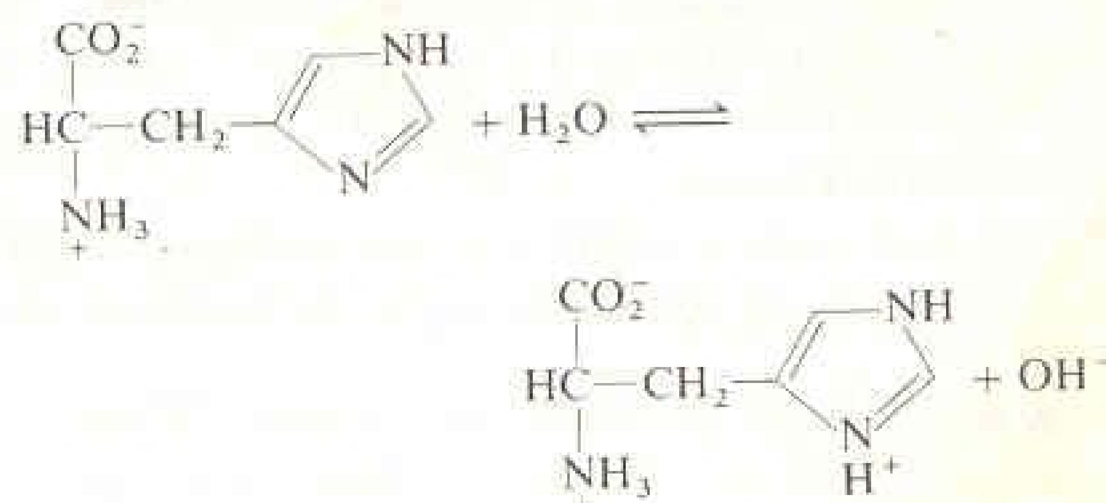




5-J. La histidina es un aminoácido triprótico:



Determine el valor de la constante de equilibrio para la reacción



5-K. Utilizando los valores de K_w de la Tabla 5-1, calcule el pH del agua destilada a 0, 20 y 40°C.

Problemas

A5-1. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones. La presión de moléculas gaseosas X se expresa P_X.

(a) $3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ag_3PO_4(s)$

(b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3H_2O(l) + 6CO_2(g)$

(c) $Cl_2(g) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + OCl^-(aq) + H_2O(l)$

(d) $Hg(l) + I_2(g) \rightleftharpoons HgI_2(s)$

A5-2. Para la reacción $2A(g) + B(aq) + 3C(l) \rightleftharpoons D(s) + 3E(g)$, las concentraciones en el equilibrio son

A: 2.8×10^3 Pa D: 16.5 M

B: 1.2×10^{-2} M E: 3.6×10^4 torr

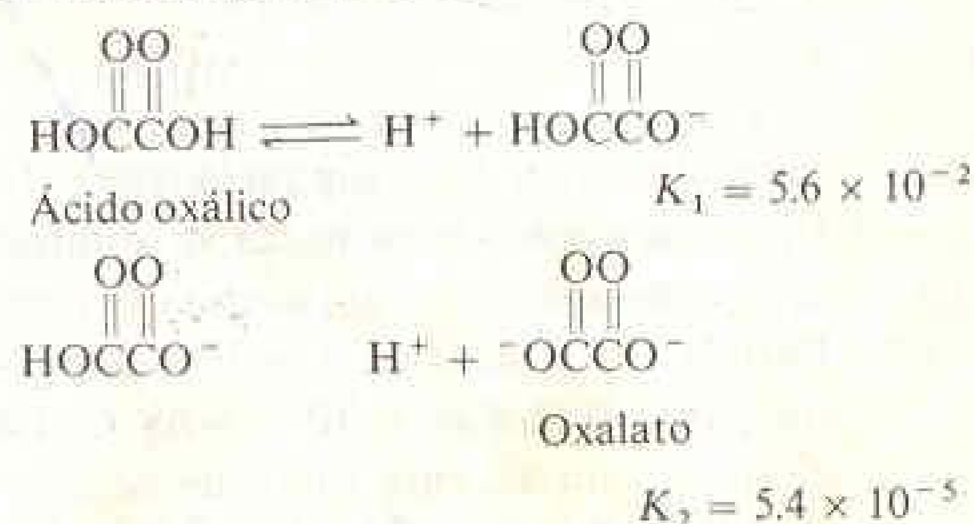
C: 12.8 M

Halle el valor numérico de la constante de equilibrio que se encontraría en una tabla común de constantes de equilibrio.

A5-3. A partir de las ecuaciones

determine el valor de K para la reacción $HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$. Todas las especies se encuentran en solución acuosa.

A5-4. A partir de las constantes de equilibrio que siguen, calcule la constante de equilibrio para la reacción $HO_2CCO_2H \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$. En este problema todas las especies se encuentran en solución acuosa.



A5-5. (a) Los cambios favorables de entropía ocurren cuando ΔS es es positivo. ¿Aumenta o disminuye el orden en el sistema cuando ΔS es positivo?

(b) Un cambio de entalpía es favorable cuando ΔH es negativo. ¿Cede o gana calor el sistema cuando ΔH es negativo?

(c) Exprese la relación entre ΔG, ΔH y ΔS. Utilice los resultados de los incisos (a) y (b) a fin de decir si ΔG debe ser positivo o negativo para que ocurra un cambio espontáneo.

A5-6. Para la reacción $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$, $\Delta G° = +59.0$ kJ/mol a 298.15 K. Halle el valor de K para esta reacción.

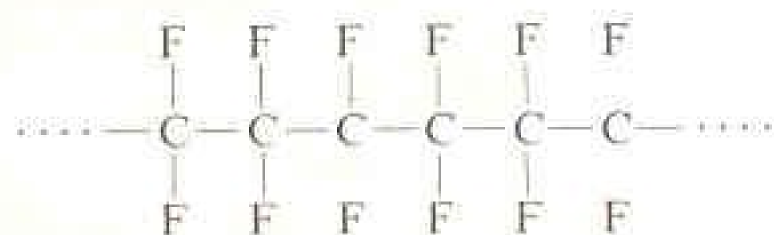
A5-7. La formación del tetrafluoroetileno a partir de sus elementos constitutivos es altamente exotérmica:

$$2F_2(g) + 2C(s) \rightleftharpoons F_2C{=}CF_2(g)$$

Flúor Grafito Tetrafluoroetileno

(a) Cuando una mezcla de F_2, grafito y C_2F_4 se encuentra en equilibrio en un recipiente cerrado, ¿procederá la reacción hacia la derecha o hacia la izquierda si se añade F_2?

(b) ¿Se desplazará hacia la derecha o hacia la izquierda si se añaden extrañas bacterias procedentes del planeta Teflón? Estas bacterias consumen C_2F_4 y sintetizan teflón para sus membranas celulares. El teflón tiene la estructura

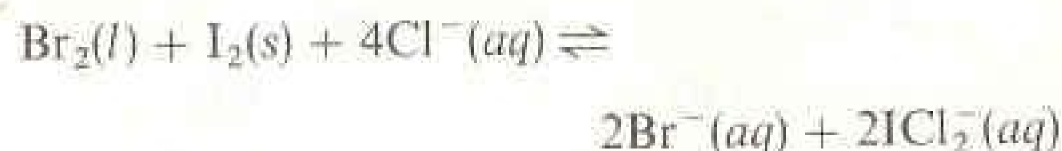


(c) ¿Se desplazará hacia la derecha o hacia la izquierda si se añade grafito sólido? (Desprecie cualquier efecto de incremento de presión debido al decremento del volumen en el recipiente cuando se añade el sólido.)

(d) ¿Procederá hacia la derecha o hacia la izquierda si el recipiente se comprime hasta un octavo de su volumen original?

(e) ¿Se desplazará hacia la derecha o hacia la izquierda si el recipiente se calienta?

A5-8. Suponga que la siguiente reacción ha alcanzado el equilibrio:



$$Br_2(l) + I_2(s) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons 2Br^-(aq) + 2ICl_2^-(aq)$$

Si se añade más $I_2(s)$, diga si la concentración de ICl_2^- en la fase acuosa aumentará, disminuirá o permanecerá constante.

A5-9. Para la reacción $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$, se tiene que $K = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25°C. Las concentraciones en un sistema fuera de equilibrio son $[H^+] = 3.0 \times 10^{-5}$ M y $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-7}$ M. ¿Procederá la reacción hacia la derecha o hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio?

A5-10. ¿Es el $CaSO_4$ más soluble en agua destilada o en $CaCl_2$ 0.1 M?

A5-11. Utilice el producto de solubilidad para calcular la solubilidad del CuBr en agua expresada en (a) moles por litro y (b) g/100 mL.

A5-12. Utilice el producto de solubilidad para calcular la solubilidad del Ag_2CrO_4 ($\rightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$) en agua expresada en (a) moles por litro y (b) g/100 mL.

A5-13. ¿Cuántos gramos de PbI_2 se disolverán en 0.500 L de (a) agua y (b) NaI 0.063 4 M?

A5-14. ¿Qué concentración de carbonato debe agregarse a una solución de Zn^{2+} 0.10 M para precipitar 99.9% del Zn^{2+}?

A5-15. Explique por qué la solubilidad del plomo empieza por decrecer y luego aumenta a medida que la concentración de I^- se eleva como lo muestra la Fig. 5-1.

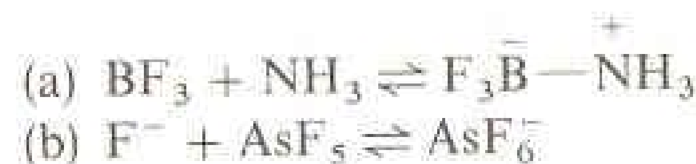
A5-16. Escriba las definiciones de ácido y base formuladas por (a) Brønsted y Lowry y (b) Lewis.

A5-17. Haga una lista de los ácidos y bases fuertes comunes, y memorícela.

A5-18. Escriba las fórmulas y los nombres de dos tipos de ácidos débiles y dos tipos de bases débiles.

A5-19. ¿Por qué el agua destilada "pura" (a 25°C) disponible en la mayoría de los laboratorios tiene pH menor de 7?

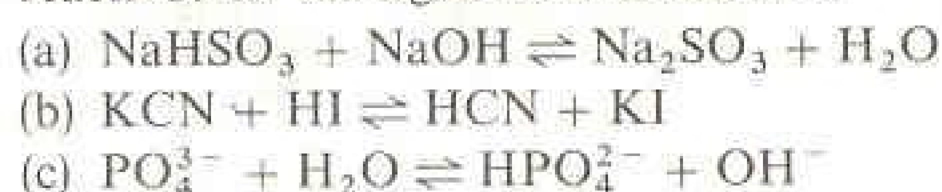
A5-20. Identifique los ácidos de Lewis en las siguientes reacciones:



(a) $BF_3 + NH_3 \rightleftharpoons F_3\overset{-}{B}-\overset{+}{N}H_3$

(b) $F^- + AsF_5 \rightleftharpoons AsF_6^-$

A5-21. Identifique los ácidos de Brønsted-Lowry entre los reactivos de las siguientes reacciones:



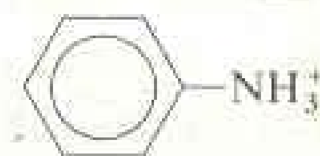
(a) $NaHSO_3 + NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_3 + H_2O$

(b) $KCN + HI \rightleftharpoons HCN + KI$

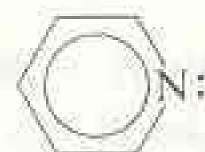
(c) $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$

A5-22. Escriba la reacción de autoprotólisis del H_2SO_4.

A5-23. Escriba la reacción de disociación ácida para el ácido tricloroacético, Cl_3CCO_2H, y para el ion anilinio,



A5-24. Escriba las reacciones de disociación básica de la piridina y de la sal de sodio del 2-mercaptoetanol.



Piridina

2-Mercaptoetanol sódico

A5-25. Escriba las reacciones de disociación ácida y básica del $NaHCO_3$.

A5-26. Identifique los pares conjugados ácido-base en las siguientes reacciones:

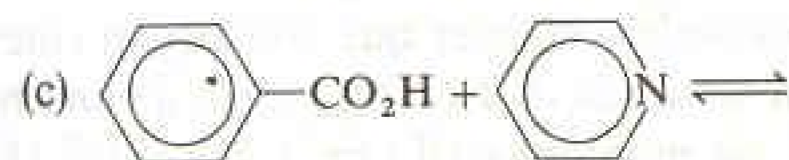
(a) $H_2NCH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons$

Etilendiamina

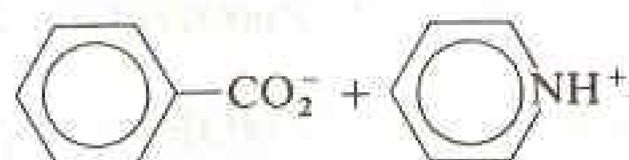
$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2 + OH^-$

(b) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 + H_2O \rightleftharpoons$

$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2 + H_3O^+$



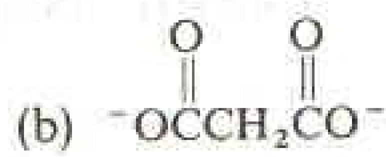
(c) Ácido benzoico + Piridina ⇌



Benzoato + Piridinio

A5-27. Escriba las ecuaciones para las reacciones ácido-base sucesivas de los siguientes iones en agua. Exprese el símbolo correcto (p. ej., K_{b1}) para la constante de equilibrio de cada reacción.

(a) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$
Ion etilendiamonio



(b) $^-OCCH_2CO^-$ (con dos grupos C=O)
Ion malonato

A5-28. ¿Qué ácido es más fuerte, (a) o (b)?

(a) Cl_2HCCOH $\quad K_a = 5.0 \times 10^{-2}$
Ácido dicloroacético

(b) ClH_2CCOH $\quad K_a = 1.36 \times 10^{-3}$
Ácido cloroacético

¿Cuál base es más fuerte, (a) o (b)?

(c) H_2NNH_2 $\quad K_b = 3.0 \times 10^{-6}$
Hidrazina

(d) H_2NCNH_2 $\quad K_b = 1.5 \times 10^{-14}$
Urea

A5-29. Escriba la reacción de disociación básica del CN^-. Sabiendo que el valor de K_a para el HCN es 6.02×10^{-10}, calcule la K_b del CN^-.

A5-30. Escriba la segunda reacción de disociación ácida (K_{a2}) del ácido fosfórico (H_3PO_4) y la segunda reacción de disociación básica (K_{b2}) del oxalato disódico ($Na_2C_2O_4$).

A5-31. A partir de los valores de K_b para el ion fosfato en las ecuaciones 5-67 a 5-69, calcule los tres valores de K_a para el ácido fosfórico.

5-32. La constante acumulativa de formación del $SnCl_2(aq)$ en $NaNo_3$ 1.0 M es $\beta_2 = 12$. Halle la concentración de $SnCl_2(aq)$ para una solución en la que de alguna manera ambas concentraciones, la de Sn^{2+} y la de Cl^-, se han fijado en 0.20 M.

5-33. El producto de solubilidad para el CuCl es 1.9×10^{-7}. La constante de equilibrio para la reacción

$$Cu(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$$

es 9.6×10^{-7}. Calcule la constante de equilibrio de la reacción

$$Cu(s) + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl(s)$$

5-34. Para la suma de dos reacciones, se sabe que $K_3 = K_1K_2$.

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad K_1$$

$$D + E \rightleftharpoons B + F \qquad K_2$$

$$A + E \rightleftharpoons C + F \qquad K_3$$

Demuestre que ello implica que $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$.

5-35. La constante de equilibrio para la reacción $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ es 1.0×10^{-14} a 25°C. ¿Cuál es el valor de K para la reacción $4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^-$?

5-36. Para la reacción $Mg^{2+} + Cu(s) \rightleftharpoons Mg(s) + Cu^{2+}$, se tiene que $K = 10^{-92}$ y $\Delta S^\circ = +18$ J/(K · mol).

(a) En condiciones estándares, ¿es ΔG° positivo o negativo? La expresión "condiciones estándares" significa que los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar.

(b) En condiciones estándares, ¿es la reacción endotérmica o exotérmica?

5-37. Cuando se seca $BaCl_2 \cdot H_2O(s)$ en una estufa, pierde agua en forma de vapor:

$$BaCl_2 \cdot H_2O(s) \rightleftharpoons BaCl_2(s) + H_2O(g)$$

$$\Delta H^\circ = 63.11 \text{ kJ/mol a } 25°C$$

$$\Delta S^\circ = +148 \text{ J/(K M mol) a } 25°C$$

(a) Calcule la presión de vapor del agua encima del $BaCl_2 \cdot H_2O$ a 298 K.

(b) Suponiendo que ΔH° y ΔS° no dependen de la temperatura (una suposición poco satisfactoria, por cierto), estime la temperatura a la cual la presión de vapor de $H_2O(g)$ encima del $BaCl_2 \cdot H_2O(s)$ es de 1 atm.

5-38. La constante de equilibrio para la reacción del amoniaco con agua tiene los siguientes valores en el intervalo de 5 a 10°C:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K = 1.479 \times 10^{-5} \text{ a } 5°C$$

$$K = 1.570 \times 10^{-5} \text{ a } 10°C$$

(a) Suponiendo que ΔH° y ΔS° son constantes en el intervalo de 5 a 10°C, utilice la ecuación 5-15 a fin de hallar el valor de ΔH° para la reacción en este intervalo de temperatura.

(b) Describa la forma en que podría emplearse la ecuación 5-15 para construir una gráfica lineal

a fin de determinar $\Delta H°$, si $\Delta H°$ y $\Delta S°$ fueran constantes en algún intervalo de temperatura.

5-39. Para la reacción $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$, se tiene que $K = 7.2 \times 10^{-4}$ a 1 362 K y $\Delta H°$ es positivo. En un recipiente se introduce HBr con presión de 48.0 Pa, H_2 con presión de 1 370 Pa, y Br_2 con presión de 3 310 Pa a 1 362 K.

(a) ¿Se desplazará la reacción hacia la derecha o hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio?

(b) Calcule la presión (en pascals) para cada especie en el recipiente en equilibrio.

(c) Si la mezcla en equilibrio se comprime hasta la mitad de su volumen original, ¿se desplazará la reacción hacia la derecha o hacia la izquierda para que se restablezca el equilibrio?

(d) Si la mezcla en equilibrio se calienta de 1 362 a 1 407 K, ¿se formará o se consumirá HBr para restablecer el equilibrio?

5-40. Exprese la solubilidad del $AgIO_3$ en KIO_3 10.0 mM como fracción de su solubiblidad en agua pura.

5-41. A concentraciones entre 10 y 100 ppb (ng/mL), el ion Ag^+ es un desinfectante eficaz para el agua de piscinas. Sin embargo, la concentración no debe exceder de algunos centenares de partes por billón para preservar la salud humana. Una manera de mantener una concentración apropiada de Ag^+ es agregando una sal de plata escasamente soluble. Para cada sal que se enumera enseguida, calcule la concentración de Ag^+ (en partes por mil millones) que existe en el equilibrio.

AgCl: $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$

AgBr: $K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$

AgI: $K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$

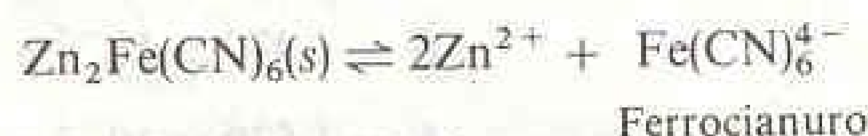
5-42. Si a una solución que contiene Cl^-, Br^-, I^- y CrO_4^{2-}, todos con concentración 0.10 M, se le agrega Ag^+, ¿en qué orden precipitarán los aniones?

5-43. Cierta solución contiene Ca^{2+} 0.050 0 M y Ag^+ 0.030 0 M. ¿Es posible precipitar 99% de uno u otro ion agregando sulfato sin que precipite el otro ion metálico? ¿Qué concentración tendrá el Ca^{2+} cuando el Ag_2SO_4 empiece a precipitar?

5-44. (a) Calcule la solubilidad (en miligramos por litro) de $Zn_2Fe(CN)_6$ en agua destilada. Esta sal se disocia como sigue:

$$Zn_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Zn^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$$

Ferrocianuro



$$K_{sp} = 2.1 \times 10^{-16}$$

(b) Calcule la concentración de ferrocianuro en una solución de $ZnSO_4$ 0.040 M saturada con $Zn_2Fe(CN)_6$. El $ZnSO_4$ se disocia completamente en Zn^{2+} y SO_4^{2-}.

(c) ¿Qué concentración de $K_4Fe(CN)_6$ debería agregarse a una suspensión de $Zn_2Fe(CN)_6$ sólido en agua de manera que $[Zn^{2+}] = 5.0 \times 10^{-7}$ M?

5-45. Dados los equilibrios que siguen, calcule las concentraciones de las especies que contengan cinc en una solución saturada de $Zn(OH)_2$ y cuya concentración de OH^- se mantenga fija en 3.2×10^{-7} M.

$Zn(OH)_2(s)$: $K_{ps} = 3.0 \times 10^{-16}$

$Zn(OH)^+$: $\beta_1 = 2.5 \times 10^4$

$Zn(OH)_3^-$: $\beta_3 = 7.2 \times 10^{15}$

$Zn(OH)_4^{2-}$: $\beta_4 = 2.8 \times 10^{15}$

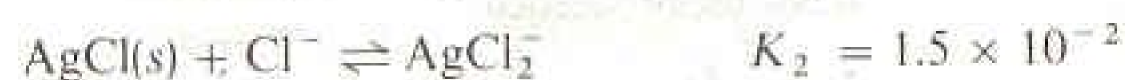
5-46. Para la reacción siguiente, $K = 6.9 \times 10^{-18}$.

$$Cu(OH)_{1.5}(SO_4)_{0.25}(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + \tfrac{3}{2}OH^- + \tfrac{1}{4}SO_4^{2-}$$

¿Cuál será la concentración de Cu^{2+} en una solución saturada de $Cu(OH)_{1.5}(SO_4)_{0.25}$?

5-47. Considere los siguientes equilibrios:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$



$$AgCl(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad K_2 = 1.5 \times 10^{-2}$$

$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^- \qquad K_3 = 0.49$$

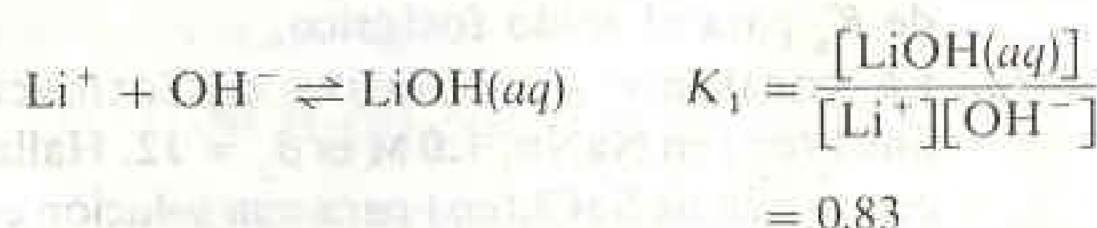
Halle la concentración total de especies que contienen plata en una solución acuosa saturada de cloruro de plata con las siguientes concentraciones de Cl^-: (a) 0.010 M (b) 0.20 M (c) 2.0 M

5-48. Utilice estructuras electrónicas con puntos para indicar por qué el hidróxido de tetrametilamonio es un compuesto iónico. Esto es, demuestre que el hidróxido no se encuentra unido con un enlace covalente al resto de la molécula.

5-49. (a) Utilizando solamente la K_{ps} de la Tabla 5-3, calcule cuántos moles de $Ca(OH)_2$ se disolverán en 1.00 L de agua.

(b) ¿Cómo es afectada la solubilidad calculada en el inciso (a) por la reacción K_1 de la Tabla 5-3?

5-50. Si bien KOH, RbOH y CsOH no presentan indicios de una asociación entre el metal y el hidróxido en solución acuosa, Li^+ y Na^+ sí forman complejos con OH^-:



$$Li^+ + OH^- \rightleftharpoons LiOH(aq) \qquad K_1 = \frac{[LiOH(aq)]}{[Li^+][OH^-]} = 0.83$$

$$Na^+ + OH^- \rightleftharpoons NaOH(aq) \qquad K_1 = 0.20$$

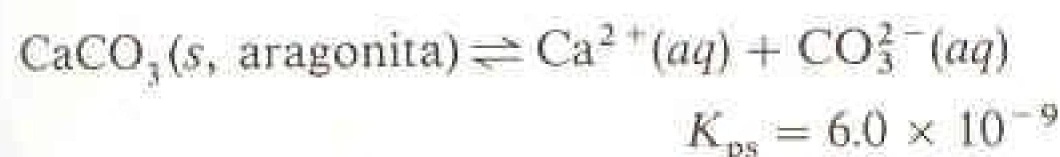
Calcule la fracción de sodio en la forma $NaOH(aq)$ en NaOH 1 F.

5-51. El siguiente diagrama ilustra los valores de pH de algunas sustancias comunes.

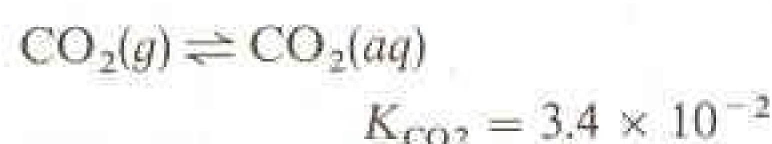
(a) Explique por qué el pH teórico del agua de lluvia "pura" no es 7.

(b) Explique cómo el SO_3 presente en la atmósfera produce lluvias ácidas. El SO_3 se genera por combustión de sustancias que contienen azufre, en particular el carbón.

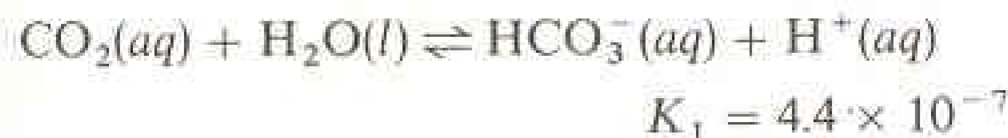
5-52. El planeta Aragonos (el cual está constituido esencialmente del mineral aragonita, cuya composición es $CaCO_3$) tiene atmósfera compuesta de metano y dióxido de carbono, cada uno a una presión de 0.10 atm. Los océanos están saturados de aragonita y tienen concentración de H^+ igual a 1.8×10^{-7} M. Considerando los siguientes equilibrios, calcule cuántos gramos de calcio se encuentran en 2.00 L de agua de mar de Aragonos.



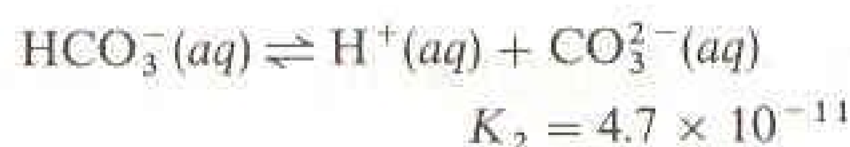
$$CaCO_3(s,\text{ aragonita}) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = 6.0 \times 10^{-9}$$



$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K_{CO_2} = 3.4 \times 10^{-2}$$



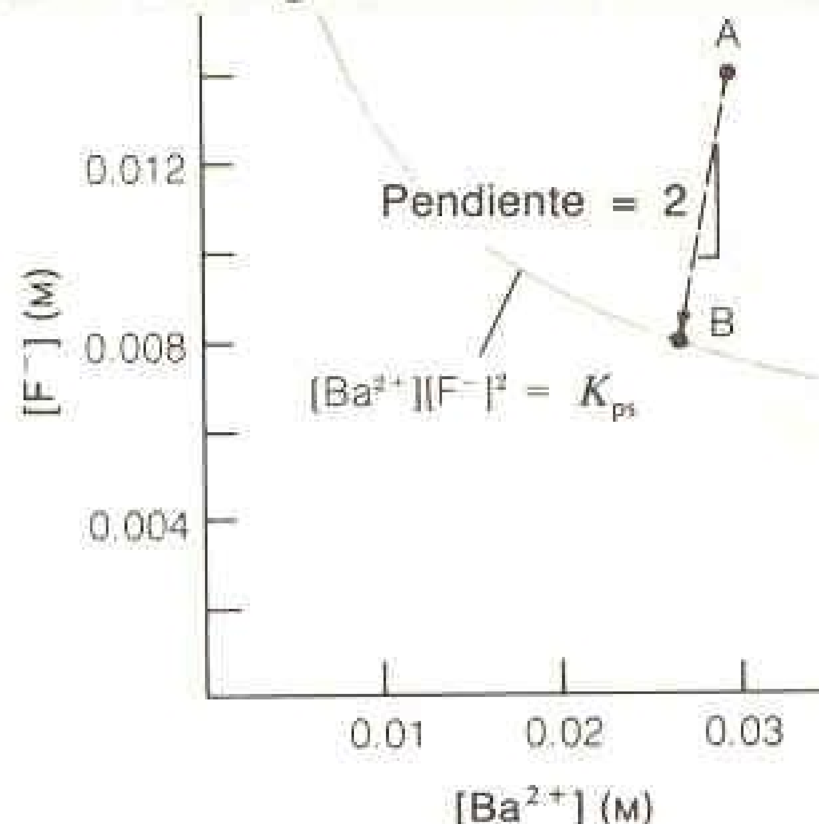
$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \qquad K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$$



$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$$

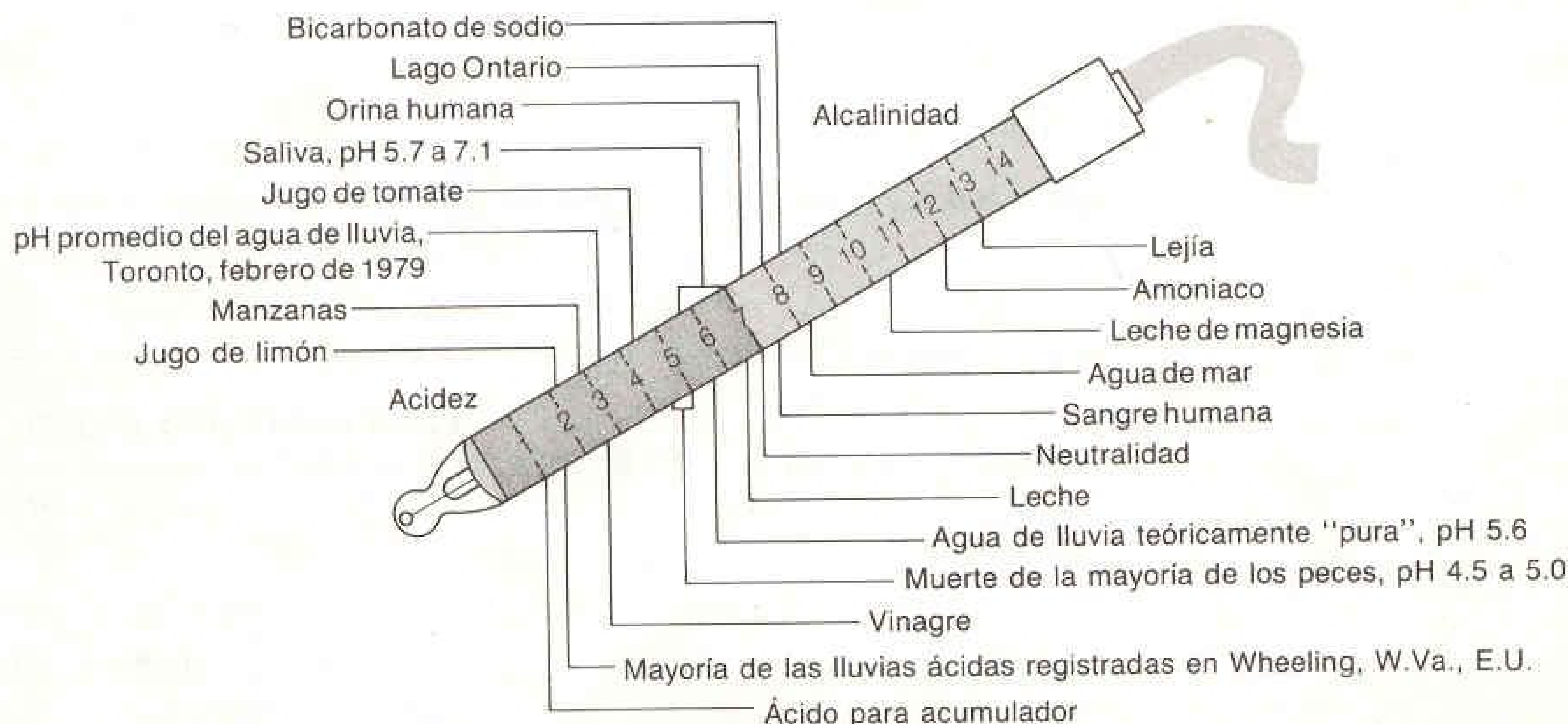
Sugerencia: No se desespere; invierta la primera reacción, sume todas las reacciones y vea qué se cancela.

5-53. El producto de solubilidad del $BaF_2(s)$ está dado por $[Ba^{2+}][F^-]^2 = K_{ps}$. Esta ecuación se representa gráficamente enseguida.



En el punto A, se tiene que $[Ba^{2+}][F^-]^2 > K_{ps}$, y se dice que la solución está *sobresaturada.* Contiene más soluto del que debería estar presente en el equilibrio. Suponga que de algún modo se prepara una solución saturada de composición A como en la gráfica. ¿Es cierto o falso el siguiente enunciado? "La composición de la solución en el equilibrio se da en el punto B, conectado con el punto A por una recta con pendiente igual a 2."

5-54. Considere los valores de K_w que se presentan en la Tabla 5-1. Utilice el principio de Le Châtelier para determinar si la autoprotólisis del agua es endotérmica o exotérmica a (a) 25°C, (b) 100°C y (c) 300°C.



En Estados Unidos, las lluvias ácidas más graves tienen mayor acidez que el jugo de limón. [Reproducido de *Chemical and Engineering News,* 14 de septiembre de 1981.]

6 Actividad

En el Cap. 5, la constante de equilibrio para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ se expresó en la forma

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (6\text{-}1)$$

lo cual no es estrictamente correcto, pues el cociente $[C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$ no es constante en todas las condiciones posibles. En este capítulo se estudia la forma en que las concentraciones deben sustituirse por las *actividades*, y cómo se utilizan estas últimas.

6-1 FUNCIÓN DE LA FUERZA IÓNICA EN LOS EQUILIBRIOS IÓNICOS

Los equilibrios en que participan especies iónicas son afectados por la presencia de todos los iones en una solución. La forma más apropiada de expresar la concentración total de iones en una solución es la **fuerza iónica**, μ, que se define como

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad (6\text{-}2)$$

donde c_i es la concentración de la i-ésima especie y z_i es su carga. La sumatoria se aplica a *todos* los iones en la solución.

EJEMPLO: Cálculo de la Fuerza Iónica

Evaluar la fuerza iónica de (a) $NaNO_3$ 0.10 M, (b) Na_2SO_4 0.10 M y (c) KBr 0.020 M más $ZnSO_4$ 0.030 M.

(a) $\mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2\}$
$= \frac{1}{2}\{(0.10)\cdot 1 + (0.10)\cdot 1\} = 0.10$ M

(b) $\mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$
$= \frac{1}{2}\{(0.20)\cdot 1 + (0.10)\cdot 4\} = 0.30$ M

Obsérvese que $[Na^+] = 0.20$ M debido a que hay dos moles de Na^+ por cada mol de Na_2SO_4.

(c) $\mu = \frac{1}{2}\{[K^+] \cdot (+1)^2 + [Br^-] \cdot (-1)^2 + [Zn^{2+}] \cdot (+2)^2 + [SO_4^{2-}] \cdot (-2)^2\}$

$= \frac{1}{2}\{(0.020) \cdot 1 + (0.020) \cdot 1 + (0.030) \cdot 4 + (0.030) \cdot 4\} = 0.14$ M

Electrólito	Molaridad	Fuerza iónica
1:1	M	M
2:1	M	3M
3:1	M	6M
2:1	M	4M

Se dice que el $NaNO_3$ es un electrólito 1:1 porque tanto el anión como el catión poseen carga igual a 1. En el caso de los electrólitos 1:1, la fuerza iónica es igual a la molaridad. Para cualquier otra estequiometría (como la del electrólito 2:1 Na_2SO_4), la fuerza iónica es mayor que la molaridad.

Efecto de la Fuerza Iónica Sobre la Solubilidad de las Sales

Considérese una solución saturada de $Hg_2(IO_3)_2$ en agua destilada. Con base en el producto de solubilidad de esta sal, se espera que la concentración del ion mercuroso sea 6.9×10^{-7} M:

$$Hg_2(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \qquad K_{ps} = 1.3 \times 10^{-18} \tag{6-3}$$

$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][IO_3^-]^2 = x(2x)^2$$

$$x = [Hg_2^{2+}] = 6.9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Esta concentración es efectivamente la que se tiene cuando se disuelve $Hg_2(IO_3)_2$ en agua destilada.

Sin embargo, un efecto aparentemente extraño se observa cuando se añade a la solución una sal como KNO_3. Ni el K^+ ni el NO_3^- reaccionan con Hg_2^{2+} o IO_3^-. De hecho, cuando se agrega KNO_3 0.050 M a la solución saturada de $Hg_2(IO_3)_2$, se disuelve más sólido hasta que la concentración de Hg_2^{2+} se incrementa en aproximadamente 50% (hasta 1.0×10^{-6} M).

La adición de una sal "inerte" incrementa la solubilidad de los compuestos iónicos.

En general, cuando se añade una sal "inerte" (como KNO_3) a cualquier sal escasamente soluble (como $Hg_2(IO_3)_2$), se incrementa la solubilidad de esta última. El término "inerte" significa en este contexto que se trata de una sal cuyos iones no reaccionan con la sustancia de interés.

Interpretación del Aumento en la Solubilidad

Un anión se encuentra rodeado por más cationes que aniones. Un catión está rodeado por más aniones que cationes.

¿Cómo puede explicarse el aumento de solubilidad inducido por la adición de iones a una solución? Consideremos en particular un ion Hg_2^{2+} y un ion IO_3^- en solución. El ion IO_3^- se encuentra rodeado por cationes (K^+, Hg_2^{2+}) y aniones (NO_3^-, IO_3^-) en la solución situada a sus alrededores. Sin embargo, en promedio habrá más cationes que aniones alrededor de cualquier anión seleccionado. Esto se debe a que los cationes son atraídos por los aniones, y los aniones son repelidos. Con ello se forma una región de carga neta positiva alrededor de cualquier anión que se considere. Tal región se llama **atmósfera iónica** (o entorno iónico). Los iones se difunden continuamente hacia dentro y afuera de la atmósfera iónica. La carga neta de este entorno, promediada en el tiempo, es menor que la carga del anión situado en su centro. Un fenómeno similar explica la existencia de una región con carga negativa alrededor de cualquier catión en la solución. Esto se presenta en forma esquemática en la Fig. 6-1.

La atmósfera iónica atenúa la atracción entre los iones en la solución. El catión junto con su atmósfera negativa posee carga menos positiva que el catión solo. Y el anión con su entorno tiene carga menos negativa que el anión solo. La atrac-

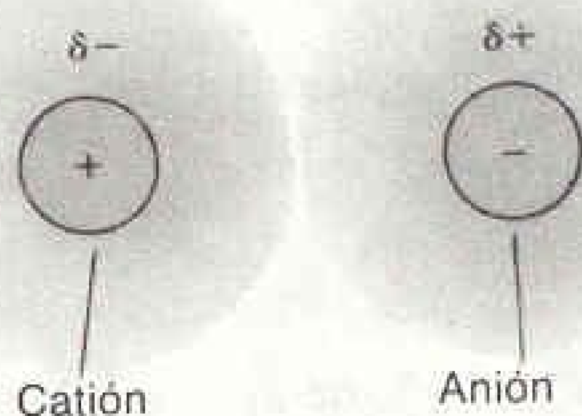


Figura 6-1
Representación esquemática de la atmósfera iónica (o entorno iónico) que rodea a cualquier ion en solución. Las cargas de las atmósferas (δ_+ y δ_-) son de menor magnitud que las cargas de los iones centrales.

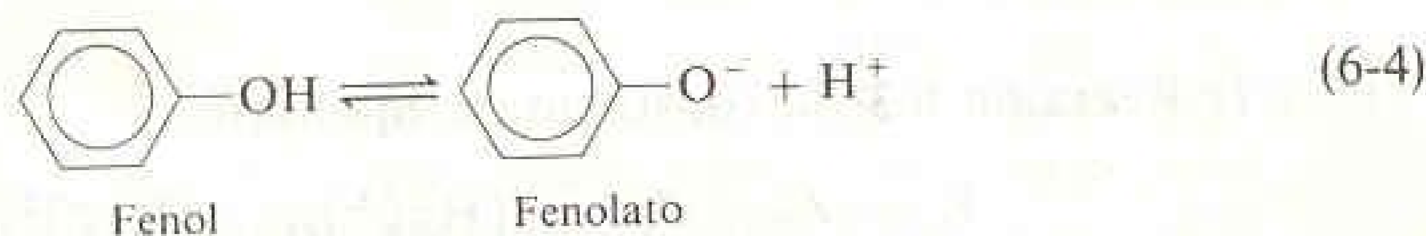
ción neta entre catión y anión con sus atmósferas respectivas es menor de la que debería existir entre catión y anión en ausencia de las atmósferas iónicas. *A mayor fuerza iónica de la solución, mayor carga de la atmósfera iónica. Esto significa que cada ion con su atmósfera propia posee menor carga global, y se ejerce una atracción menor entre cualesquiera anión y catión dados.*

Por tanto, al incrementarse la fuerza iónica se reduce la atracción entre cualesquiera iones Hg_2^{2+} e IO_3^- dados, comparada con la que se ejerce entre ellos en agua destilada. El resultado es una reducción de la tendencia a asociarse, con lo que se incrementa la solubilidad del $Hg_2(IO_3)_2$.

El incremento de la fuerza iónica favorece la disociación de compuestos en sus iones. Así, cada una de las reacciones siguientes se desplaza hacia la derecha cuando la fuerza iónica se incrementa, por ejemplo, de 0.01 a 0.1 M:

La disociación iónica aumenta con la fuerza iónica. La Demostración 6-1 ilustra este efecto en el caso de la Reacción 6-5.

$$Hg_2(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \qquad (6\text{-}3)$$



(6-4)

$$Fe(SCN)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + \underset{\text{Tiocianato}}{SCN^-} \qquad (6\text{-}5)$$

6-2 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

La "constante" de equilibrio de la ecuación 6-1 no permite predecir que debe haber algún efecto de la fuerza iónica sobre las reacciones iónicas. Para tomar en cuenta el efecto de la fuerza iónica, las concentraciones deben reemplazarse por las **actividades:**

$$\mathscr{A}_C = [C]\gamma_C \qquad (6\text{-}6)$$

$\mathscr{A}_C$: Actividad de C; $[C]$: Concentración de C; γ_C: Coeficiente de actividad de C

No deben confundirse los términos "actividad" y "coeficiente de actividad".

donde C representa cualquier especie. La actividad de cada especie es igual a su concentración multiplicada por su **coeficiente de actividad.**

La forma correcta de la constante de equilibrio es

$$K = \frac{\mathscr{A}_C^c \mathscr{A}_D^d}{\mathscr{A}_A^a \mathscr{A}_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b} \qquad (6\text{-}7)$$

Ésta es la constante de equilibrio "verdadera".

En la ecuación 6-7 se toma en cuenta el efecto de la fuerza iónica sobre un equilibrio químico, debido a que los coeficientes de actividad dependen de esa fuerza.

Demostración 6-1 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE LA DISOCIACIÓN IÓNICA [†]

Este experimento muestra el efecto de la fuerza iónica sobre la disociación del complejo tiocianato férrico, de color rojo:

$$\underset{\text{Rojo}}{Fe(SCN)^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{Amarillo pálido}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Tenue}}{SCN^-} \qquad (6\text{-}5)$$

Se prepara una solución de $FeCl_3$ 1 mM disolviendo 0.27 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 1 L de agua que contenga tres gotas de HNO_3 15 M (concentrado). El cometido del ácido es reducir la velocidad de precipitación del Fe^{3+}, que ocurre en algunos días y obliga a trabajar con una disolución reciente para esta demostración.

Para demostrar el efecto de la fuerza iónica sobre la Reacción 6-5, se mezclan 300 mL de la solución de $FeCl_3$ 1 mM con 300 mL de NH_4SCN o KSCN 1.5 mM. La solución, de color rojo pálido, se divide en dos porciones iguales y se añaden 12 g de KNO_3 a una para incrementar la fuerza iónica hasta 0.4 M. A medida que se disuelve el KNO_3, el complejo rojo $Fe(SCN)^{2+}$ se disocia y el color se atenúa apreciablemente (Lámina 2).

El agregar algunos cristales de NH_4SCN o KSCN a cualquiera de las dos soluciones desplaza la reacción hacia la formación de $Fe(SCN)^{2+}$, y el color rojo se vuelve más intenso. Con ello se demuestra el principio de Le Châtelier.

[†] D. R. Driscoll, *J. Chem. Ed.*, 56, 603 (1979). En J. A. Bell (dir.), *Chemical Principles in Practice* (Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1967), págs. 105-108, y en R. W. Ramette, *J. Chem. Ed.*, **40**, 252 (1963), se presenta un excelente experimento o demostración sobre el efecto de la fuerza iónica sobre la reacción de disociación ácido-base del verde de bromocresol.

Para la Reacción 6-3, la constante de equilibrio es

$$K = \mathscr{A}_{Hg_2^{2+}}\mathscr{A}^2_{IO_3^-} = [Hg_2^{2+}]\gamma_{Hg_2^{2+}}[IO_3^-]^2\gamma^2_{IO_3^-} \qquad (6\text{-}8)$$

Para que las concentraciones de Hg_2^{2+} e IO_3^{-3} aumenten con la fuerza iónica, los valores de los coeficientes de actividad deben disminuir simultáneamente.

Cuando la fuerza iónica es pequeña, los coeficientes de actividad se acercan a la unidad y la constante de equilibrio de "concentración" de la ecuación 6-1 tiende hacia la constante de equilibrio termodinámica de la ecuación 6-7. Una de las formas de determinar las constantes de equilibrio termodinámicas consiste en medir el cociente o razón de concentración (ecuación 6-1) para valores sucesivamente decrecientes de fuerzas iónicas, y luego extrapolar hasta una fuerza iónica nula. Muy a menudo, las constantes de equilibrio tabuladas no son verdaderamente constantes termodinámicas sino más bien cocientes de concentración (ecuación 6-1) determinados en condiciones particulares.

Coeficientes de Actividad de los Iones

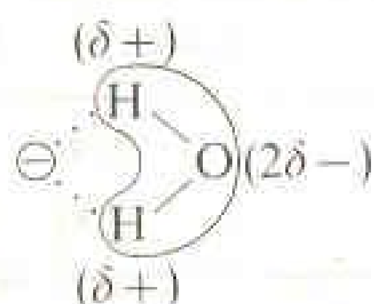
Un tratamiento detallado del modelo de la atmósfera iónica conduce a la ecuación de **Debye-Hückel ampliada,** que relaciona los coeficientes de actividad con la fuerza iónica:

$$\log \gamma = \frac{-0.51z^2\sqrt{\mu}}{1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)} \quad \text{(a 25°C)} \qquad (6\text{-}9)$$

1 pm (picometro) = 10^{-12} M

En la ecuación 6-9, γ es el coeficiente de actividad de un ion cuya carga es $\pm z$ y cuyo tamaño es α (pm) en un medio acuoso con fuerza iónica μ. Esta ecuación se cumple bastante bien cuando $\mu \leq 0.1$ M.

El valor de α es el **radio hidratado** efectivo del ion, que incluye su capa de moléculas de agua fuertemente enlazadas. Los iones pequeños y con carga alta enlazan más fuertemente las moléculas de solvente y tienen radios hidratados *más grandes* que los iones de mayor tamaño o de menor carga. Por ejemplo, el ion F^- tiene mayor radio hidratado que el I^- (Fig. 6-2). Cada anión atrae las moléculas de solvente principalmente por interacciones electrostáticas entre el ion negativo y el polo positivo de los dipolos de H_2O:



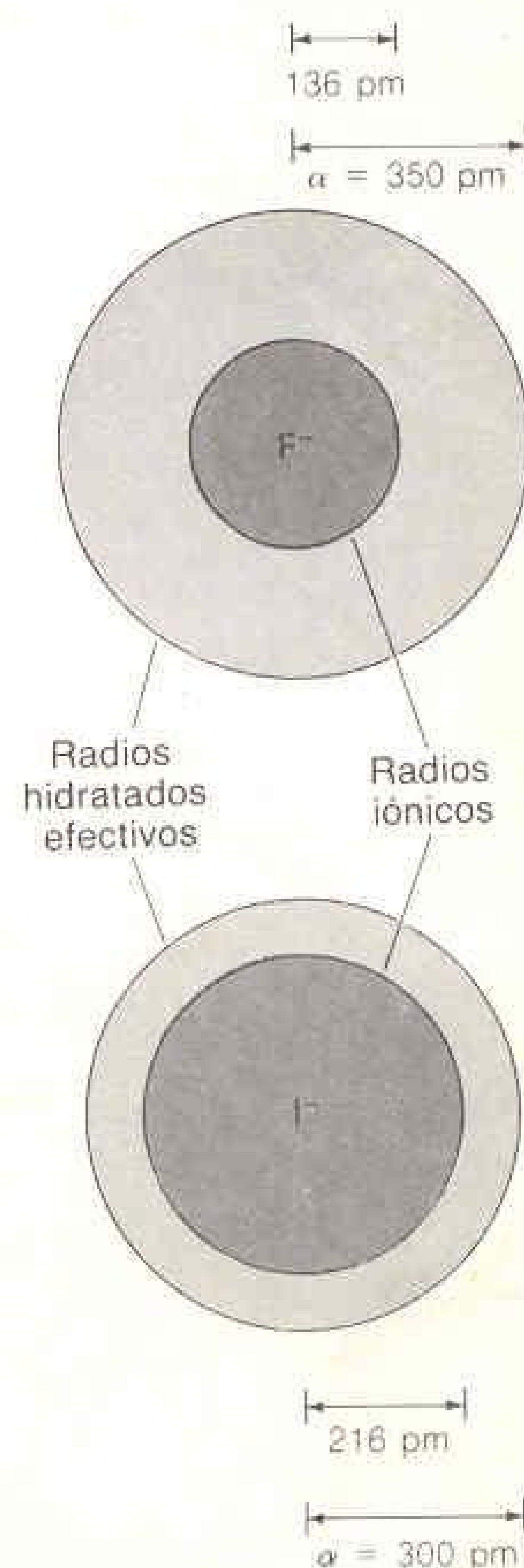


Figura 6-2
Radios iónico e hidratado del fluoruro y el yoduro.

En la Tabla 6-1 se presentan los tamaños y coeficientes de actividad calculados para numerosos iones comunes. La ordenación en la tabla se ha hecho conforme

Tabla 6-1
Coeficientes de actividad para soluciones acuosas 25°C

Ion	Tamaño del ion (α, pm)	Fuerza iónica (μ, M) 0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Carga = ±1						
H^+	900	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
	800	0.966	0.931	0.912	0.85	0.82
	700	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Li^+	600	0.965	0.929	0.907	0.835	0.80
	500	0.964	0.928	0.904	0.83	0.79
Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$	450	0.964	0.928	0.902	0.82	0.775
	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-	350	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+	250	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
Carga = ±2						
Mg^{2+}, Be^{2+}	800	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
	700	0.872	0.755	0.685	0.50	0.425
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	600	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}	500	0.868	0.744	0.67	0.465	0.38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CN)_5NO^{2-}$	450	0.867	0.742	0.665	0.455	0.37
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	400	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
Carga = ±3						
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, lantánidos †	900	0.738	0.54	0.445	0.245	0.18
	500	0.728	0.51	0.405	0.18	0.115

Tabla 6-1 (*cont.*)

Ion	Tamaño del ion (α, pm)	Fuerza iónica (μ, M) 0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$	400	0.725	0.505	0.395	0.16	0.095
Carga = ±4						
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1100	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
$Fe(CN)_6^{4-}$	500	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

Tamaño de algunos iones orgánicos (α, pm); carga = ± 1

Ion	α, pm
$HCOO^-$, H_2 citrato$^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	350
$NH_3^+CH_2COOH$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_2H_5NH_3^+$	400
CH_3COO^-, CH_2ClCOO^-, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $NH_2CH_2COO^-$	450
$CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-, $(C_2H_5)_3NH^+$, $(C_3H_7)NH_3^+$	500
$C_6H_5COO^-$, $C_6H_4OHCOO^-$, $C_6H_4ClCOO^-$, $C_6H_5CH_2COO^-$, $CH_2{=}CHCH_2COO^-$, $(CH_3)_2CHCH_2COO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$	600
$[OC_6H_2(NO_3)_3]^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, $CH_3OC_6H_4COO^-$	700
$(C_6H_5)_2CHCOO^-$, $(C_3H_7)_4N^+$	800
Carga = ±2	
$(COO)_2^{2-}$, H citrato^{2-}	450
$H_2C(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$	500
$C_6H_4(COO)_2^{2-}$, $H_2C(CH_2COO)_2^{2-}$, $(CH_2CH_2COO)_2^{2-}$	600
$[OOC(CH_2)_5COO]^{2-}$, $[OOC(CH_2)_6COO]^{2-}$, anión^{2-} del rojo Congo	700
Carga = ±3	
Citrato^{-3}	500

† Los lantánidos son los elementos 57 a 71 en la tabla periódica.
FUENTE: Datos de J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).

Obsérvese que el H^+ tiene tamaño de 900 pm, y el Li^+ lo tiene de 600 pm. En esta tabla no se presentan especies con tamaño de 800 o 700 pm.

al tamaño (α) y la carga del ion. Todos los iones del mismo tamaño y la misma carga se encuentran sobre la misma línea y tienen el mismo coeficiente de actividad. Al final de la tabla se encuentra una lista que indica el tamaño de algunos iones orgánicos. Para encontrar el coeficiente de actividad de estos iones, es necesario buscarlo por tamaño y carga en el cuerpo principal de la tabla.

En el intervalo de fuerza iónica que va de cero a 0.1 M, el efecto de cada variable sobre el coeficiente de actividad es como sigue:

1. A medida que la fuerza iónica aumenta, el coeficiente de actividad disminuye. Para todos los iones, γ tiende a la unidad a medida que μ tiende a cero.
2. A medida que la carga del ion se incrementa, también lo hace la desviación del coeficiente de actividad respecto a la unidad. Las correcciones de actividad son mucho más importantes para un ion con carga ±3 que para otro ion con carga ±1. Obsérvese que

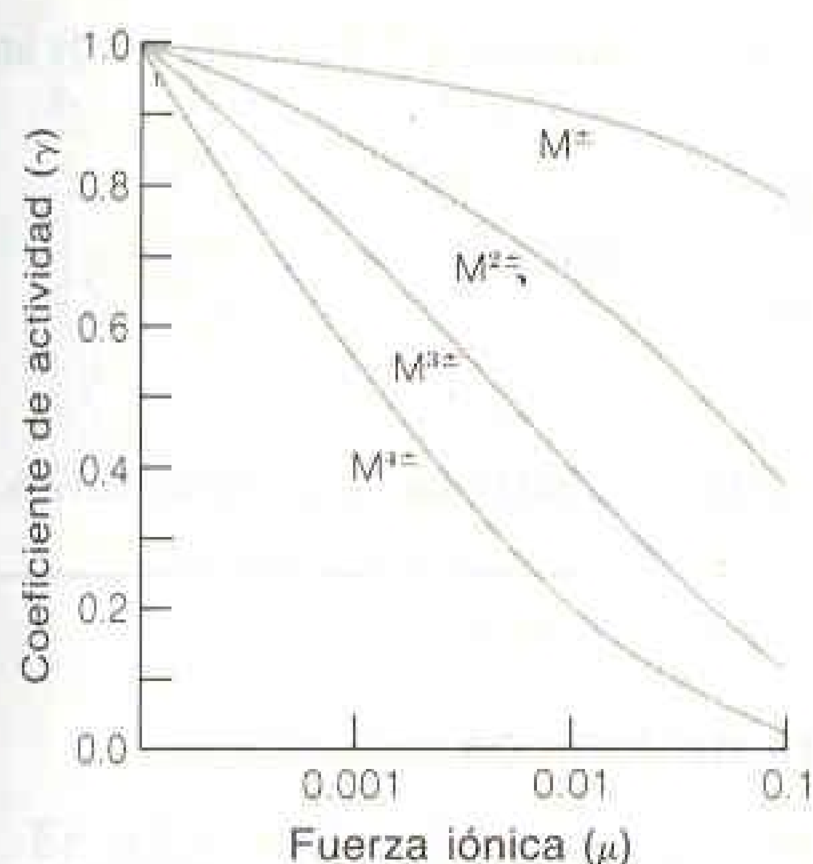


Figura 6-3
Dependencia del coeficiente de actividad respecto de la fuerza iónica para iones con radio hidratado de 500 pm. Obsérvese que la abscisa es logarítmica.

el coeficiente de actividad de la Tabla 6-1 depende de la magnitud de la carga pero no de su signo.

3. Cuanto más pequeño es el radio hidratado del ion, tanto mayores son los efectos de la actividad.

En la Fig. 6-3 se presentan los efectos 1 y 2 para iones con radio hidratado de 500 pm.

EJEMPLO: Uso de la Tabla 6-1

Hallar el coeficiente de actividad del Hg_2^{2+} en una solución de $Hg_2(NO_3)_2$ 0.033 M.

La fuerza iónica es

$$\mu = \tfrac{1}{2}([Hg_2^{2+}]\cdot 2^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2)$$
$$= \tfrac{1}{2}([0.033]\cdot 4 + [0.066]\cdot 1) = 0.10\ \text{M}$$

En la Tabla 6-1, el Hg_2^{2+} aparece entre los iones de carga ±2 y tiene tamaño de 400 pm. Por consiguiente, $\gamma = 0.355$ cuando $\mu = 0.1$ M.

EJEMPLO: Procedimiento para Interpolar

Calcular el coeficiente de actividad del H^+ cuando $\mu = 0.025$ M.

Se puede proceder por dos métodos. El que se utilizará en lo que resta de este libro consiste en interpolar entre valores tabulados en la Tabla 6-1. El H^+ es la primera entrada de esa tabla.

H^+:	$\mu = 0.01$	0.025	0.05
	$\gamma = 0.914$	?	0.86

Por interpolación lineal se encuentra el valor de γ cuando $\mu = 0.025$ M de la siguiente manera:

$$\gamma = \underbrace{0.914}_{\substack{\text{Valor de}\\ \mu \text{ cuando}\\ \gamma = 0.01}} - \underbrace{\left(\frac{0.025 - 0.01}{0.05 - 0.01}\right)}_{\substack{\text{Fracción del}\\ \text{intervalo entre}\\ 0.01 \text{ y } 0.05}}\underbrace{(0.914 - 0.86)}_{\substack{\text{Diferencia}\\ \text{de } \gamma\\ \text{entre } 0.01 \text{ y } 0.05}} = 0.89_4$$

Un cálculo más correcto pero más tedioso se hace con la ecuación 6-9. La tabla 6-1 da un valor de 900 pm como tamaño del H^+:

$$\log \gamma_{H^+} = \frac{(-0.51)(1^2)\sqrt{0.025}}{1 + (900\sqrt{0.025}/305} = -0.054\,98$$
$$\gamma_{H^+} = 0.88_1$$

La diferencia entre este valor calculado y el valor obtenido por interpolación es menor del 2%.

Coeficientes de Actividad de Compuestos no Iónicos

Las moléculas neutras, como las de benceno o acido acético, no se encuentran rodeadas por una atmósfera iónica debido a que carecen de carga. Como una buena aproximación, sus coeficientes de actividad son iguales a la unidad cuando la fuerza iónica es menor de 0.1 M. En todos los problemas de este texto, se considerará $\gamma = 1$ para las moléculas neutras. Esto significa que *la actividad de una molécula neutra se supondrá igual a su concentración.*

Para las especies neutras, $\mathcal{A}_C \approx [C]$.

Para reactivos gaseosos como el H_2, la actividad es

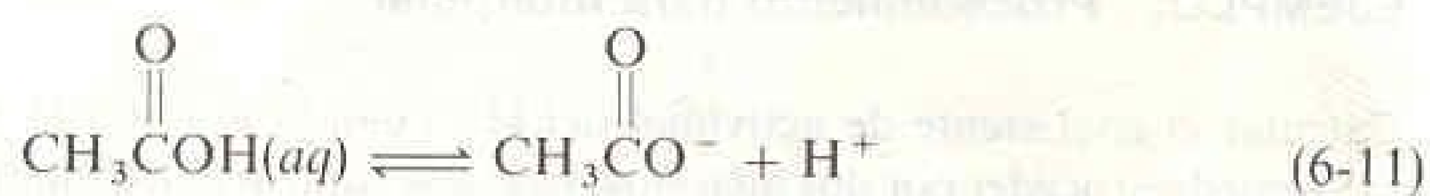
$$\mathcal{A}_{H_2} = P_{H_2}\gamma_{H_2} \tag{6-10}$$

donde Π_{H_2} es la presión en atmósferas. Para la mayoría de los gases a 1 atm de presión o menos, $\gamma \approx 1$. Para todos los gases, *se supondrá que* $\mathcal{A} = P$ *(atm)*. La actividad de un gas se denomina **fugacidad**, y el coeficiente de actividad se llama *coeficiente de fugacidad*. Las desviaciones del comportamiento de los gases respecto de la ley ideal se traducen en una desviación del coeficiente de fugacidad respecto de la unidad.

Para los gases, $\mathcal{A} \approx P$ (atm).

Fuerzas Iónicas Altas

Para la disociación del ácido acético se puede escribir



$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH(aq) \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- + H^+ \tag{6-11}$$

$$K = \frac{[CH_3CO_2^-]\gamma_{CH_3CO_2^-}[H^+]\gamma_{H^+}}{[CH_3CO_2H]} \tag{6-12}$$

donde $\gamma_{CH_3CO_2H}$ se fijó igual a la unidad. La ecuación 6-12 puede reajustarse para mostrar el cociente de concentraciones:

$$R = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{K}{\gamma_{CH_3CO_2^-}\gamma_{H^+}} \tag{6-13}$$

La ecuación de Debye-Hückel ampliada (ecuación 6-9) permite predecir que cada γ disminuye a medida que μ aumenta. El cociente R debe entonces aumentar conforme la fuerza iónica se eleva.

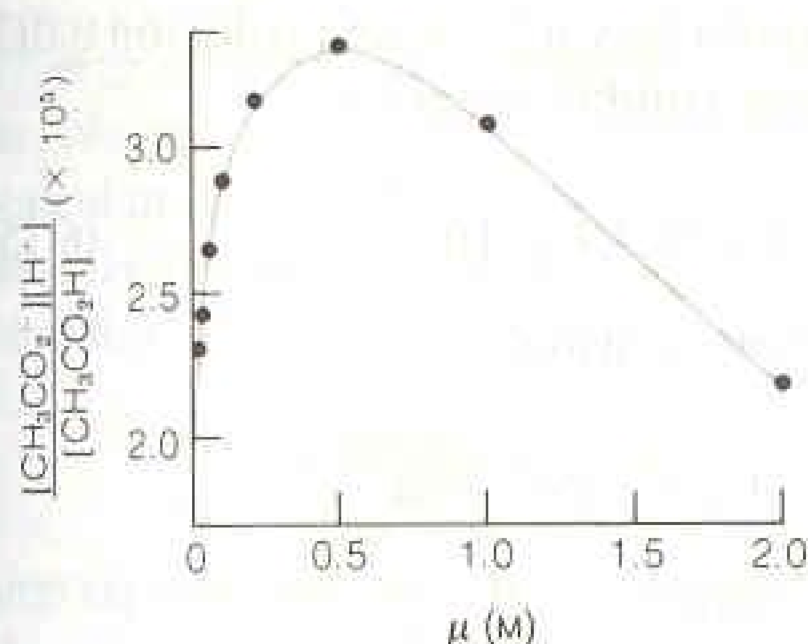


Figura 6-4
Valor de R de la ecuación 6-13 en función de la concentración creciente de KCl en una solución acuosa de ácido acético. [Datos de H. S. Hamed y F. C. Hickey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2303 (1937).]

En la Fig. 6-4 se presentan valores experimentales de R. A medida que la fuerza iónica se incrementa por adición de KCl, R aumenta hasta una fuerza iónica cercana a 0.5 M. Por encima de esta fuerza iónica, el cociente R decrece. La única forma en que esto puede ocurrir es si los coeficientes de actividad de la Ecuación 6-13 *aumentan* por encima de una fuerza iónica de 0.5 M.

A fuerza iónica alta, γ aumenta con μ.

Este efecto es general. Arriba de una fuerza iónica de aproximadamente 1 M, la mayoría de los coeficientes de actividad crecen. El modelo de atmósfera iónica no permite explicar esto. Un modelo satisfactorio para fuerzas iónicas hasta de 3 M se basa en el cambio de la constante dieléctrica de la solución en las inmediaciones de los iones.† No se intentará realizar cálculos de los coeficientes de actividad para fuerzas iónicas por arriba de 0.1 M.

Coeficiente de Actividad Medio

Las teorías que tratan acerca de los coeficientes de actividad conducen a valores correspondientes a los iones individuales. En la mayoría de los experimentos se trabaja sólo con pares de iones, y lo que se obtiene de diferentes mediciones es el **coeficiente de actividad medio,** $\gamma_{\pm}$. Para una sal con la estequiometría (catión)$_m$(anión)$_n$, el coeficiente de actividad medio se relaciona con los coeficientes de actividad individuales por medio de la ecuación

$$\gamma_{\pm}^{m+n} = \gamma_{+}^{m}\gamma_{-}^{n} \qquad (6\text{-}14)$$

donde γ_+ es el coeficiente de actividad del catión y γ_- es el del anión.

Predicción de $\gamma_{\pm}$ para $La(NO_3)_3$ a partir de los coeficientes individuales para La^{3+} y NO_3^- de la Tabla 6-1 con $\mu = 0.1$ M:

$$\gamma_{\pm} = [(0.18)^1(0.755)^3]^{1/4} = 0.53$$

Valor observado = 0.59.

6-3 UTILIZACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

En esta sección se presentan tres ejemplos que ilustran el uso correcto de los coeficientes de actividad en los cálculos de equilibrio. La recomendación general es simple: *Escribir cada constante de equilibrio con las actividades en vez de las concentraciones. Utilizar la fuerza iónica de la solución para hallar los valores correctos de los coeficientes de actividad.*

---

† L. W. Bahe, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1062 (1972); L. W. Bahe y D. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5664 (1975).

En el primer ejemplo se calcula la concentración de Ca^{2+} en una solución 0.012 5 M de $MgSO_4$ saturada con CaF_2. El equilibrio fundamental es

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \qquad K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11} \tag{6-15}$$

La expresión del equilibrio se dispone en la forma usual:

	$CaF_2(s) \rightleftharpoons$	Ca^{2+} +	$2F^-$
Concentración inicial:	sólido	0	0
Concentración final:	sólido	x	$2x$

$$K = \mathscr{A}_{Ca^{2+}}\mathscr{A}^2_{F^-} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma^2_{F^-}$$
$$= [x]\gamma_{Ca^{2+}}[2x]^2\gamma^2_{F^-} \tag{6-16}$$

Para hallar los valores de γ que deben utilizarse en la ecuación 6-16, necesitamos calcular la fuerza iónica. Ésta se debe al $MgSO_4$ y al CaF_2 disueltos. Sin embargo, el K_{ps} para el CaF_2 es muy pequeño, y se empieza suponiendo que la contribución del CaF_2 a la fuerza iónica es despreciable. Para el $MgSO_4$ 0.012 5 M, se calcula

$$\mu = \tfrac{1}{2}([0.012\,5]\cdot 2^2 + [0.012\,5]\cdot(-2)^2) = 0.050\,0 \text{ M} \tag{6-17}$$

Utilizando μ = 0.050 0 M, se consulta la Tabla 6-1, donde se encuentra $\gamma_{Ca^{2+}}$ = 0.485 y γ_{F^-} = 0.81. Sustituyendo estos valores en la ecuación 6-16, se tiene

Obsérvese que tanto $[F^-]$ como γ_{F^-} se elevan al cuadrado.

$$3.9 \times 10^{-11} = [x](0.485)[2x]^2(0.81)^2 \tag{6-18}$$

$$x = [Ca^{2+}] = 3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La suposición fue correcta; la contribución del CaF_2 a la fuerza iónica es despreciable.

Pregunta: ¿Cuál es el valor de μ, incluyendo la contribución de CaF_2?

Como siguiente ejemplo, se calculará la concentración de Ca^{2+} en una solución 0.050 M de NaF saturada con CaF_2. De nuevo, la fuerza iónica es 0.050 M debido a la presencia de NaF.

	$CaF_2(s) \rightleftharpoons$	Ca^{2+} +	$2F^-$
Concentración inicial:	sólido	0	0.050
Concentración final:	sólido	x	$2x + 0.050$

Suponiendo que $2x \ll 0.050$, el problema se resuelve como sigue:

Pregunta: ¿Por qué la solubilidad del CaF_2 es menor en esta solución que en la de $MgSO_4$?

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma^2_{F^-}$$

$$3.9 \times 10^{-11} = (x)(0.485)(0.050)^2(0.81)^2 \tag{6-19}$$

$$x = [Ca^{2+}] = 4.9 \times 10^{-8}$$

Como último ejemplo, calculemos la solubilidad del LiF en agua destilada:

$$LiF(s) \rightleftharpoons Li^+ + F^- \qquad K_{ps} = 1.7 \times 10^{-3} \tag{6-20}$$

La fuerza iónica es determinada por la concentración del LiF *disuelto en la solución.* No conocemos todavía esta concentración. Como primera aproximación, se calculan las concentraciones de Li^+ y F^- despreciando los coeficientes de actividad. Designando por x_1 al primer valor aproximado de $[Li^+]$ (y de $[F^-]$), se puede escribir

$$K_{ps} \approx [Li^+][F^-] = x_1^2 \quad \Rightarrow \quad x_1 = [Li^+] = [F^-] = 0.041 \qquad (6\text{-}21)$$

Como segunda aproximación, se supone que $\mu = 0.041$ M, lo cual es el resultado de la primera aproximación. Interpolando en la Tabla 6-1 para $\mu = 0.041$ M, se tiene $\gamma_{Li^+} = 0.851$ y $\gamma_{F^-} = 0.830$. Transfiriendo estos valores a la expresión para K_{ps}, se tiene

Éste es un método de *aproximaciones sucesivas*. Cada ciclo de cálculo se denomina *iteración*.

$$K_{ps} = [Li^+]\gamma_{Li^+}[F^-]\gamma_{F^-}$$
$$= [x_2](0.851)[x_2](0.830) \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0.049 \text{ M} \qquad (6\text{-}22)$$

Como tercera aproximación, se supone que $\mu = 0.049$ M. Empleando esto para encontrar nuevos valores de coeficientes de actividad en la Tabla 6-1, se obtiene

$$K_{ps} = [x_3](0.837)[x_3](0.812) \quad \Rightarrow \quad x_3 = 0.050 \text{ M} \qquad (6\text{-}23)$$

Con $\mu = 0.050$ M, se tiene una cuarta aproximación:

$$K_{ps} = [x_4](0.835)[x_4](0.81) \quad \Rightarrow \quad x_4 = 0.050 \text{ M} \qquad (6\text{-}24)$$

El cuarto resultado es el mismo que el tercero. Se ha alcanzado un resultado congruente que, por ello, debe representar la respuesta correcta.

A medida que se disuelve el LiF, se incrementa la fuerza iónica y su propia solubilidad.

6-4 REVISIÓN DEL pH

La definición de pH dada en el Cap. 5, pH $\approx -\log[H^+]$, no es del todo correcta. La definición formal es

$$pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} \qquad (6\text{-}25)$$

¡Por fin, la definición formal del pH!

Cuando se mide el pH con el dispositivo adecuado, lo que se mide es el logaritmo negativo de la *actividad* de iones hidrógeno, no su concentración.

EJEMPLO: Cálculo del pH del Agua Pura a 25°C

Calcular el pH del agua pura usando correctamente coeficientes de actividad.

El equilibrio fundamental es

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad (6\text{-}26)$$

$$K_w = \mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{OH^-} = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} \qquad (6\text{-}27)$$

La estequiometría de la reacción indica que los iones H^+ y OH^- se producen en una relación molar 1:1. Por tanto, sus concentraciones deben ser iguales. Llamando x a cada concentración, se tiene

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = (x)\gamma_{H^+}(x)\gamma_{OH^-}$$

Sin embargo, la fuerza iónica del agua pura es tan pequeña que es razonable esperar que $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$. Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior:

$$1.0 \times 10^{-14} = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1.0 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

La concentración de H^+ y la de OH^- son ambas de 1.0×10^{-7}. Sus actividades son también ambas de 1.0×10^{-7}, porque cada coeficiente de actividad es muy cercano a 1.00. El pH es

$$\text{pH} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(1.0 \times 10^{-7})(1.00) = 7.00$$

EJEMPLO: Cálculo del pH de Agua que Contiene una Sal

Calcular ahora el pH de agua que contiene KCl 0.10 M a 25°C.

La Reacción 6-26 indica que $[H^+] = [OH^-]$. Sin embargo, los valores de γ en la ecuación 6-27 son distintos. La fuerza iónica del KCl 0.10 M es de 0.10 M. Según la Tabla 6-1, los coeficientes de actividad de $[H^+]$ y $[OH^-]$ son respectivamente de 0.83 y 0.76 cuando la fuerza iónica es de 0.10 M. Sustituyendo estos valores en la ecuación 6-27:

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$$

$$1.0 \times 10^{-14} = (x)(0.83)(x)(0.76)$$

$$x = 1.26 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

La concentración de H^+ y la de OH^- son iguales, y ambas son mayores de 1.0×10^{-7} M. La actividad de H^+ y la de OH^- no son iguales en esta solución:

$$\mathcal{A}_{H^+} = [H^+]\gamma_{H^+} = (1.26 \times 10^{-7})(0.83) = 1.05 \times 10^{-7}$$

$$\mathcal{A}_{OH^-} = [OH^-]\gamma_{OH^-} = (1.26 \times 10^{-7})(0.76) = 0.96 \times 10^{-7}$$

Finalmente, se calcula el pH:

$$\text{pH} = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log(1.05 \times 10^{-7}) = 6.98$$

Los dos ejemplos anteriores indican que el pH del agua cambia de 7.00 a 6.98 cuando se agrega KCl 0.10 M. El KCl no es ácido ni base. El pequeño cambio de pH se debe a que el KCl influye en la actividad del H^+ y del OH^-. El cambio de pH de 0.02 unidades se encuentra en los límites actuales de exactitud de las mediciones de pH, y tiene escasa importancia. Sin embargo, la *concentración* de H^+ en KCl 0.10 M (1.26×10^{-7} M) es 26% mayor que la concentración de H^+ en el agua pura (1.00×10^{-7} M).

El cambio de pH del agua cuando se agrega una sal es un ejemplo de *efecto de matriz*. La **matriz** es el medio en que se encuentra la especie de interés. En este caso, lo que nos interesa es el H^+, que se halla en una matriz de KCl 0.10 M. La matriz modifica la actividad del H^+, aunque no hay reacción química directa entre H^+ y KCl. En lo que resta de este libro se verán ejemplos en los que la matriz puede tener efectos significativos sobre el análisis químico.

Resumen

La constante de equilibrio termodinámica real para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ es $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$, donde $\mathcal{A}_i$ es la actividad de la i-ésima especie. La actividad es el producto de la concentración por el coeficiente de actividad: $\mathcal{A}_i = c_i \gamma_i$. Para compuestos no iónicos y gases, se considera que $\gamma_i = 1$. Para las especies iónicas, el coeficiente de actividad depende de la fuerza iónica, que se define como $\mu = \frac{1}{2}\Sigma c_i z_i^2$. El coeficiente de actividad disminuye a medida que la fuerza iónica aumenta, por lo menos cuando esta última es pequeña. El grado de disociación de los compuestos iónicos aumenta con la fuerza iónica debido a que la atmósfera de cada ion reduce la atracción entre los iones. Se deben efectuar correctamente los cálculos de equilibrio utilizando actividades en vez de concentraciones, y estimar los coeficientes de actividad por interpolación en la Tabla 6-1.

Terminología

actividad (*activity*)
atmósfera iónica (o entorno iónico) (*ionic atmosphere*)
coeficiente de actividad (*activity coefficient*)
coeficiente de actividad medio (*mean activity coefficient*)
Debye-Hückel, ecuación ampliada de fuerza iónica (*extended Debye-Hückel equation ionic strength*)
fugacidad (*fugacity*)
matriz (*matrix*)
pH (*pH*)
radio hidratado (*hydrated radius*)

Ejercicios

6-A. Calcule la fuerza iónica de
(a) KBr 0.02 M
(b) Cs_2CrO_4 0.02 M
(c) $MgCl_2$ 0.02 M con $AlCl_3$ 0.03 M

6-B. Determine la actividad (no el coeficiente de actividad) del ion $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$ en una solución que contiene $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+Br^-$ 0.005 0 M con $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 0.005 0 M.

6-C. Empleando actividades, encuentre la solubilidad del AgSCN (moles de Ag^+/L) en (a) KNO_3 0.060 M (b) KSCN 0.060 M.

6-D. Usando actividades, halle la concentración de OH^- en una solución de $CaCl_2$ 0.025 M saturada con $Mn(OH)_2$.

6-E. A partir de los datos de la Tabla 6-1, calcule el coeficiente de actividad medio para el $MgCl_2$ a una concentración de 0.020 M.

6-F. Utilizando actividades correctamente, calcule el pH y la concentración de H^+ en agua pura que contiene LiBr 0.050 M a 25°C.

Problemas

A6-1. Diga qué enunciados son ciertos: En el intervalo de fuerza iónica de 0 a 0.1 M, los coeficientes de actividad *disminuyen*
(a) al aumentar la fuerza iónica
(b) al aumentar la carga iónica
(c) al disminuir el radio hidratado

A6-2. Calcule la fuerza iónica de
(a) $La(IO_3)_3$ 0.000 2 M
(b) $CuSO_4$ 0.02 M
(c) $CuCl_2$ 0.01 M + $(NH_4)_2SO_4$ 0.05 M + $Gd(NO_3)_3$ 0.02 M

A6-3. Determine el coeficiente de actividad de cada ion para la fuerza iónica indicada.
(a) SO_4^{2-} ($\mu = 0.01$ M)
(b) Sc^{3+} ($\mu = 0.005$ M)
(c) Eu^{3+} ($\mu = 0.1$ M)
(d) $(CH_3CH_2)_3NH^+$ ($\mu = 0.05$ M)

A6-4. Por interpolación en la Tabla 6-1, halle el coeficiente de actividad del H^+ cuando $\mu = 0.030$ M.

A6-5. Calcule la solubilidad del Hg_2Br_2 (en moles de Hg_2^{2+} por litro) en $Mg(NO_3)_2$
(a) 0.000 33 M

(b) 0.003 3 M
(c) 0.033 M

A6-6. Halle el coeficiente de actividad del H^+ en una solución que contiene HCl 0.010 M y $KClO_4$ 0.040 M. ¿Cuál es el pH de la solución?

6-7. Sugiera una razón por la cual los radios hidratados disminuyen en el orden $Sn^{4+} > In^{3+} > Cd^{2+} > Rb^+$.

6-8. Calcule el coeficiente de actividad del Zn^{2+} cuando $\mu = 0.083$ M mediante
(a) la ecuación 6-9
(b) interpolación lineal en la Tabla 6-1

6-9. El coeficiente de actividad medio, observado para el HCl a una concentración de 0.005 M es de 0.93. ¿Cuál es el valor de $\gamma_\pm$ calculado a partir de la Tabla 6-1?

6-10. Determine la concentración de Ba^{2+} en una solución de $Mg(IO_3)_2$ 0.033 3 M saturada con $Ba(IO_3)_2$.

6-11. Calcule la concentración de Pb^{2+} en una solución saturada de PbF_2 en agua.

6-12. Empleando las actividades correctamente, calcule el pH de una solución que contiene NaOH 0.010 M y $Ca(NO_3)_2$ 0.004 0 M. Cuál sería el pH calculado si se ignoraran las actividades?

6-13. Para la disolución en agua de un compuesto no iónico como el éter dibutílico, $(CH_3CH_2OCH_2CH_3)$, la constante de equilibrio puede escribirse

$$\text{éter } (l) \rightleftharpoons \text{éter } (aq) \quad K = [\text{éter } (aq)]\gamma_{\text{éter}}$$

A fuerza iónica baja, $\gamma \approx 1$ para todos los compuestos no iónicos. A fuerza iónica alta, el éter y la mayoría de las demás moléculas neutras pueden ser eliminadas de la fase acuosa por *efecto salino*. Esto significa que cuando una concentración alta (típicamente mayor de 1 M) de un compuesto iónico (como NaCl) se añade a una solución acuosa, las moléculas neutras suelen volverse *menos* solubles. ¿Aumenta o disminuye el coeficiente de actividad, $\gamma_{\text{éter}}$, a fuerza iónica alta?

6-14. La expresión dependiente de la temperatura de la ecuación de Debye-Hückel ampliada (ecuación 6-9) es

$$\log \gamma = \frac{(-1.825 \times 10^6)(\varepsilon T)^{-3/2} z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha\sqrt{\mu}/(2.00\sqrt{\varepsilon T})}$$

donde ε es la constante dieléctrica† (adimensional) del agua, T es la temperatura absoluta (kelvins), z es la carga del ion de interés, μ es la fuerza iónica de la solución (mol/L), y α es el tamaño del ion en picometros. La dependencia de ε respecto de la temperatura está dada por

$$\varepsilon = 79.755 e^{(-4.6 \times 10^{-3})(T - 293.15)}$$

Calcule el coeficiente de actividad del SO_4^{2-} a 50.00°C cuando $\mu = 0.100$ M. Compare el valor obtenido con el de la Tabla 6-1.

6-15. Una ecuación empírica que describe los coeficientes de actividad a fuerza iónica mayor de 0.1 M es

$$\log \gamma = \frac{-A\sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + C\mu$$

donde γ es el coeficiente de actividad, μ es la fuerza iónica, y A, B y C son características constantes de una solución dada. Con electrodos selectivos de iones es posible obtener una medida aproximada de coeficientes de actividad para un ion específico. Un conjunto de mediciones para Cu^{2+} [I. Uemasu y Y. Umazawa, *Anal. Chem.*, **55**, 386 (1983)] indica $A = 3.23$ (±0.32), $B = 2.57$ (± + 0.32) y $C = 0.198$ (±0.012). Calcule el coeficiente de actividad del Cu^{2+} a las siguientes fuerzas iónicas: 0.001, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 M. Haga una gráfica de γ contra μ y compare los valores obtenidos de γ con los de la Tabla 6-1.

† La constante dieléctrica de un solvente es una medida de la facilidad con que ese solvente puede separar iones de cargas opuestas. La fuerza de atracción (en newtons) entre dos iones con carga q_1 y q_2 (en coulombs) separados una distancia r (en metros) es

$$\text{Fuerza} = -(8.988 \times 10^9)\frac{q_1 q_2}{\varepsilon r^2}$$

donde ε es la constante dieléctrica (adimensional). Cuanto más grande sea el valor de ε, tanto más pequeña será la atracción entre iones. El valor de ε para el benceno es de 2, y para el vacío es de 1.

7 Estudio Sistemático del Equilibrio

Muchos problemas de equilibrio químico son en extremo complejos debido al gran número de reacciones y especies químicas implicadas. Este libro se centra en algunos de los tipos más comunes (y más simples) de equilibrios. Aun así, en ocasiones es necesario recurrir a poderosos procedimientos que permiten tratar una variedad de problemas de equilibrio, desde los más simples hasta los más difíciles. En los casos favorables, este *estudio* (*o tratamiento*) *sistemático del equilibrio* puede aplicarse con pocas dificultades aritméticas. En los casos complicados, deben emplearse computadoras para resolver las ecuaciones.

El procedimiento básico en el tratamiento sistemático consiste en escribir tantas ecuaciones algebraicas como incógnitas (especies) haya en el problema. En principio, al trabajar con n ecuaciones y n incógnitas el problema puede resolverse. A veces la solución es simple, pero más a menudo no lo es. Las n ecuaciones se obtienen escribiendo todas las condiciones de equilibrio, a las que se añaden dos: las de balance de carga eléctrica y de balance de masa. En las dos secciones siguientes se explican estas últimas relaciones.

7-1 BALANCE DE CARGA ELÉCTRICA

El **balance de carga eléctrica** es una expresión algebraica de la electroneutralidad de la solución. Esto significa que *la suma de las cargas positivas es igual a la suma de las cargas negativas en la misma solución*.

La carga total de las soluciones debe ser igual a cero.

Considérese una solución de iones sulfato con concentración 0.016 7 M. Puesto que la carga en el SO_4^{2-} es -2, la contribución del ion sulfato a la concentración de carga es $(-2)(0.016\,7) = -0.033\,4$ M. En general, un ion con carga $\pm n$ y concentración [A] contribuye con $\pm n$[A] a la carga de la solución. El balance de carga eléctrica iguala la magnitud de la carga total positiva con la de la carga total negativa.

Supóngase que una solución contiene las siguientes especies iónicas: H^+, OH^-, K^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. El balance de carga eléctrica se escribe

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \qquad (7\text{-}1)$$

Esta expresión significa que la carga total que aportan los iones H^+ y K^+ es igual en magnitud a la carga que aportan todos los aniones situados en el lado derecho de la ecuación. *El coeficiente asignado a cada especie es siempre numéricamente igual a la carga del ion*. Esto se debe a que un mol, por ejemplo de PO_4^{3-}, contri-

buye con tres moles de cargas negativas. Si $[PO_4^{3-}] = 0.01$ M, la carga negativa es $3[PO_4^{3-}] = 3(0.01) = 0.03$ M.

El coeficiente de cada término en el balance de carga eléctrica es igual a la magnitud de la carga de cada ion.

Para muchas personas, la ecuación de balance de carga eléctrica (ecuación 7-1) parece no estar balanceada. Uno podría pensar: "El lado derecho de la ecuación tiene mucha más carga que el lado izquierdo". Sin embargo, eso es erróneo.

Por ejemplo, considérese una solución preparada pesando 0.025 0 mol de KH_2PO_4 más 0.30 0 mol de KOH y diluyendo hasta 1.00 L. Se calcula que las concentraciones de las especies en el equilibrio son

$$[H^+] = 3.9 \times 10^{-12} \text{ M} \qquad [H_2PO_4^-] = 1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[K^+] = 0.055\,0 \text{ M} \qquad [HPO_4^{2-}] = 0.022\,6 \text{ M}$$

$$[OH^-] = 0.002\,6 \text{ M} \qquad [PO_4^{3-}] = 0.002\,4 \text{ M}$$

En estos cálculos, que el lector debe ser capaz de hacer después de terminar el estudio de ácidos y bases, se toma en cuenta la reacción de OH^- con $H_2PO_4^-$ para formar HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}.

¿Están balanceadas las cargas? Por supuesto. Sustituyendo en la ecuación 7-1, se encuentra

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

$$3.9 \times 10^{-12} + 0.055\,0 = 0.002\,6 + 1.4 \times 10^{-6} + 2(0.022\,6) + 3(0.002\,4)$$

$$0.055\,0 = 0.055\,0 \qquad (7\text{-}2)$$

La carga total positiva (hasta tres cifras significativas) es 0.055 0 M, y la carga total negativa es también 0.055 0 M. Las cargas deben estar balanceadas en cualquier solución. Si no fuera así, un vaso de precipitados con un exceso de cargas positivas se deslizaría sobre la mesa del laboratorio y se rompería al chocar con otro vaso que contuviera un exceso de cargas negativas.

La fuerza entre vasos de precipitados con "soluciones cargadas" se trata en el Problema 7-23.

La forma general de la ecuación de balance de carga eléctrica para cualquier solución es

$$n_1[C_1] + n_2[C_2] + \cdots = m_1[A_1] + m_2[A_2] + \cdots \qquad (7\text{-}3)$$

donde $[C_i]$ = concentración del *i*-ésimo catión

n_i = magnitud de la carga del *i*-ésimo catión

$[A_i]$ = concentración del *i*-ésimo anión

m_i = magnitud de la carga del *i*-ésimo anión

Σ [cargas positivas] = Σ [cargas negativas]. *Los coeficientes de actividad nunca intervienen en el balance de carga.* La carga con la que contribuye el H^+ 0.1 M es exactamente 0.1 M. Piense en esto.

EJEMPLO: Expresión de un Balance de Carga Eléctrica

Escribir el balance de carga para una solución que contiene H_2O, H^+, OH^-, ClO_4^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, CN^-, Fe^{3+}, Mg^{2+}, CH_3OH, HCN, NH_3 y NH_4^+.

La ecuación correcta es

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[Mg^{2+}] + [NH_4^+] = [OH^-] + [ClO_4^-] + 3[Fe(CN)_6^{3-}] + [CN^-]$$

Las especies neutras (H_2O, CH_3OH, HCN y NH_3) no aparecen en el balance de carga eléctrica).

7-2 BALANCE DE MASA

El **balance de masa**, también llamado balance de materia, es una forma de expresar la conservación de la materia. Establece que *la suma de las cantidades de todas las especies que contienen un átomo (o grupo de átomos) particular debe ser igual a la cantidad de ese átomo (o grupo de átomos) introducido en la solución.* Es más fácil examinar esto a través de ejemplos específicos que mediante un enunciado general.

El balance de masa es una expresión de la concentración de la materia. Se refiere realmente a la conservación de los átomos, no de la masa propiamente dicha.

Supóngase que se prepara una solución disolviendo 0.050 mol de ácido acético en agua para obtener un volumen de 1.00 L. El ácido acético se disocia parcialmente en acetato:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetato}}{CH_3CO_2^-} + H^+ \tag{7-4}$$

El balance de masa es simplemente el enunciado de que la suma de las cantidades de ácido disociado y sin disociar debe ser igual a la cantidad de ácido introducido en la solución.

$$\text{Balance de masa: } 0.050\ \text{M} = [CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-] \tag{7-5}$$

El ácido fosfórico (H_3PO_4) puede disociarse en $H_2PO_4^{\$}$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. El balance de masa para una solución que se prepara disolviendo 0.025 0 mol de H_3PO_4 en 1.00 L es

$$0.025\,0\ \text{M} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \tag{7-6}$$

Los coeficientes de actividad no aparecen en los balances de masa. La concentración de cada especie da cuenta exacta del número de átomos de dicha especie.

EJEMPLO: Balance de Masa Cuando se Conoce la Concentración Total

Formular los balances de masa para K^+ y para el fosfato en una solución que se prepara mezclando 0.025 0 mol de KH_2PO_4 más 0.030 0 mol de KOH y diluyendo a 1.00 L.

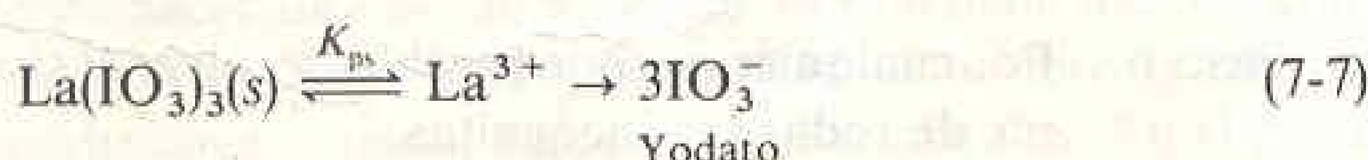
La concentración total de K^+ es 0.025 0 M + 0.030 0 M; por tanto, el balance de masa es simplemente

$$[K^+] = 0.055\,0\ \text{M}$$

La concentración total de *todas las formas* de fosfato es 0.025 0 M. El balance de masa para el fosfato es

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0.025\,0\ \text{M}$$

Considérese ahora una solución que se prepara disolviendo $La(IO_3)_3$ en agua:



$$La(IO_3)_3(s) \xrightleftharpoons{K_{ps}} La^{3+} \rightarrow \underset{\text{Yodato}}{3IO_3^-} \tag{7-7}$$

No se sabe cuánto La^{3+} o IO_3^- se disolvió, pero se sabe que debe haber tres iones yodato por cada ion lantano disuelto. El balance de masa es

$$[IO_3^-] = 3[La^{3+}] \tag{7-8}$$

Se ha utilizado ya este tipo de relación en los problemas de solubilidad. Es posible que la siguiente tabla refresque la memoria del lector:

	$La(IO_3)_3(s) \rightleftharpoons$	La^{3+}	$+ 3IO_3^-$
Concentración inicial:	sólido	0	0
Concentración final:	sólido	x	$3x$

Cuando se plantea $[IO_3^-] = 3x$, esto significa que $[IO_3^-] = 3[La^{3+}]$.

EJEMPLO: Balance de Masa Cuando se Desconoce la Concentración Total

Expresar el balance de materia para una solución saturada de la sal poco soluble Ag_3PO_4, la cual produce PO_4^{3-} más $3Ag^+$ cuando se disuelve.

Si el fosfato en solución permanece como PO_4^{3-}, es posible escribir

$$[Ag^+] = 3[PO_4^{3-}]$$

puesto que se liberan tres iones plata por cada ion fosfato. Sin embargo, dado que el fosfato reacciona con el agua para formar HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ y H_3PO_4, el balance de masa correcto es

Atomos de Ag = 3(átomos de P)

$$[Ag^+] = 3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$$

Esto es, el número de iones Ag^+ debe ser igual a tres veces el número total de átomos de fósforo, independientemente de cuántas especies contengan fósforo.

7-3 ESTUDIO SISTEMÁTICO DEL EQUILIBRIO

Normas Generales

Paso 1. Expresar todas las reacciones químicas pertinentes.

Paso 2. Expresar el balance de carga eléctrica.

Paso 3. Expresar el balance de masa.

Paso 4. Expresar la constante de equilibrio de cada reacción. Este es el único paso en que aparecen los coeficientes de actividad.

Paso 5. Contar las ecuaciones y las incógnitas. Se deben tener tantas ecuaciones como incógnitas (especies químicas). Si no es el caso, es preciso formular más equilibrios o fijar algunas concentraciones en valores conocidos.

Paso 6. Por cualquier método posible, resolver el sistema para hallar los valores de todas las incógnitas.

El paso 6 no necesariamente implica condena y penitencia. En este libro se hará hincapié en simplificaciones que permiten tratar los problemas de equilibrio que se presentan. Para futuros problemas con que el lector puede enfrentarse es posible

Los pasos 1 y 6 suelen ser la clave del problema. Para saber o conjeturar cuáles equilibrios químicos existen en una solución dada se requiere una buena dosis de intuición química. En este libro se dan generalmente algunas indicaciones en relación con el paso 1. A menos de que se conozcan todos los equilibrios importantes, no es posible calcular correctamente la composición de una solución. En virtud

de que no se conocen todas las reacciones químicas, aquí se sobresimplifican sin duda numerosos problemas de equilibrio.

El paso 6 es un problema de matemática, no de química. En algunos casos es fácil evaluar todas las incógnitas, pero para la mayoría de los problemas es necesario utilizar una computadora, hacer aproximaciones, o ambas cosas. La forma en que procede el estudio sistemático del equilibrio se entiende mejor por medio de algunos ejemplos.

emplear paquetes de programas disponibles en el comercio, como *Eureka, MathCAD* o *TK Solver Plus*,† que resuelven sistemas complicados de ecuaciones simultáneas. Un ejemplo del uso de paquetería para solución de ecuaciones es el de F. T. Chau y A. S. W. Chik, *J. Chem. Ed.*, **66**, A61 (1989).

Ionización del Agua

La disociación del agua en H^+ y OH^- ocurre en cualquier solución acuosa:

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ a } 25°C \tag{7-9}$$

Apliquemos el tratamiento sistemático del equilibrio para encontrar las concentraciones de H^+ y OH^- en agua pura.

Paso 1. Reacciones de interés. La única es la Reacción 7-9.

Paso 2. Balance de carga. Los únicos iones son H^+ y OH^-, de modo que el balance de carga es

$$[H^+] = [OH^-] \tag{7-10}$$

Paso 3. Balance de masa. En la Reacción 7-9 se vio que por cada ion OH^- liberado se genera un ion H^+. El balance de masa es simplemente

$$[H^+] = [OH^-]$$

lo cual es lo mismo que el balance de carga eléctrica para este sistema particularmente simple.

Paso 4. Expresión de las constantes de equilibrio. La única es

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-14} \tag{7-11}$$

Éste es el único paso en el cual aparecen coeficientes de actividad en el problema.

Paso 5. Recuento de ecuaciones e incógnitas. Se tienen dos ecuaciones, 7-10 y 7-11, y dos incógnitas, $[H^+]$ y $[OH^-]$.

Se requieren n ecuaciones para resolver un sistema con n incógnitas.

Paso 6. Resolución del sistema.

Ahora es momento de hacer una pausa y decidir lo que debe hacerse con los coeficientes de actividad. Más adelante adoptaremos la costumbre de ignorarlos a menos de que los resultados requieran precisión en los cálculos. En el presente problema se puede adelantar que la fuerza iónica del agua pura es muy pequeña

† Para obtener información sobre estos programas, escriba, en el caso de *Eureka*, a Borland International, 4585 Scotts Valley Drive, Scotts Valley, CA 95066; en el caso de *MathCAD*, a Mathsoft, Inc., One Kendall Square, Cambridge, MA 02139; y en el de *TK Solver Plus, a Technical Systems*, 1220 Rock Street, Rockford, IL 61101.

(puesto que los únicos iones son H^+ y OH^- en pequeñas cantidades). Por consiguiente, es razonable suponer que tanto γ_{H^+} como γ_{OH} son iguales a la unidad, puesto que $\mu \approx 0$.

Recuérdese que γ tiende a 1 cuando μ tiende a 0.

Estableciendo la igualdad $[H^+] = [OH^-]$ en la ecuación 7-11, se tiene

$$[H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-14} \tag{7-12}$$

$$[H^+] \cdot 1 \cdot [H^+] \cdot 1 = 1.0 \times 10^{-14} \tag{7-13}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

La fuerza iónica es 10^{-7} M. Es válida la suposición de que $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$.

Puesto que $[H^+] = [OH^-]$, también $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M. El problema está resuelto. Sólo como recordatorio, el pH está dado por

$$\text{pH} = -\log \mathscr{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} \tag{7-14}$$

$$= -\log(1.0 \times 10^{-7})(1) \tag{7-15}$$

$$= 7.00$$

Ésta es la definición correcta de pH. Cuando se desprecian los coeficientes de actividad, se emplea pH = $-\log[H^+]$.

Una Observación Acerca de los Coeficientes de Actividad

Si bien es apropiado expresar todas las constantes de equilibrio en términos de actividades, la complejidad algebraica que provocan los coeficientes de actividad a menudo oscurece los aspectos químicos en los problemas. En lo que resta de este libro, haremos caso omiso de los coeficientes de actividad a menos de que en un punto particular deba tratarse con ellos. Se encontrarán algunos problemas en los que se toma en cuenta la actividad. Con ello se tendrá la ocasión de recordar lo relativo a este aspecto. Pero no se pierde continuidad si se evitan los problemas de actividad.

Solubilidad del Hg_2Cl_2

Estudiemos una aplicación del tratamiento sistemático del equilibrio calculando la concentración de Hg_2^{2+} en una solución saturada de Hg_2Cl_2.

Paso 1. Reacciones implicadas. Las dos reacciones que vienen a la mente son

$$Hg_2Cl_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Hg_2^{2+} + 2Cl^- \tag{7-16}$$

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \tag{7-17}$$

El equilibrio dado por la Reacción 7-17 existe en toda solución acuosa.

Paso 2. Balance de carga eléctrica. Se iguala el número de cargas positivas con el de cargas negativas

$$[H^+] + 2[Hg_2^{2+}] = [Cl^-] + [OH^-] \tag{7-18}$$

Se multiplica $[Hg_2^{2+}]$ por dos porque un mol de este ion tiene dos moles de carga.

Paso 3. Balance de masa. Hay dos balances de materia en este sistema. Uno es el simple planteamiento $[H^+] = [OH^-]$, puesto que ambos iones provienen de la ionización del agua. Si existiera otra reacción que implicara al H^+ o al OH^-, no podría decirse de manera automática que $[H^+] = [OH^-]$. Otro balance de masa un tanto más interesante es

$$[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}] \tag{7-19}$$

Se producen dos iones Cl^- por cada ion $[Hg_2^{2+}]$.

Paso 4. Las constantes de equilibrio son

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1.2 \times 10^{-18} \quad (7\text{-}20)$$

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (7\text{-}21)$$

Despreciamos los coeficientes de actividad en estas ecuaciones.

Paso 5. Se tienen cuatro ecuaciones (7-18 a 7-21) y cuatro incógnitas: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Hg_2^{2+}]$ y $[Cl^-]$.

Paso 6. Puesto que no se ha formulado reacción alguna entre los iones producidos por el H_2O y los liberados por el Hg_2Cl_2, se tienen en realidad dos problemas. Uno es el problema simple de la ionización del agua, que ya fue resuelto:

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (7\text{-}22)$$

Un problema un poco más interesante es el del equilibrio de Hg_2Cl_2. Si se observa que $[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}]$, es posible expresar

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = [Hg_2^{2+}](2[Hg_2^{2+}])^2 = K_{ps} \quad (7\text{-}23)$$

$$[Hg_2^{2+}] = (K_{ps}/4)^{1/3} = 6.7 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Este resultado es exactamente el que se habría encontrado de haber escrito una tabla de concentraciones y aplicado los métodos que se presentaron en el Cap. 5.

Uno puede darse por satisfecho si las concentraciones calculadas cumplen la condición de balance de carga.

7-4 DEPENDENCIA DE LA SOLUBILIDAD RESPECTO AL pH

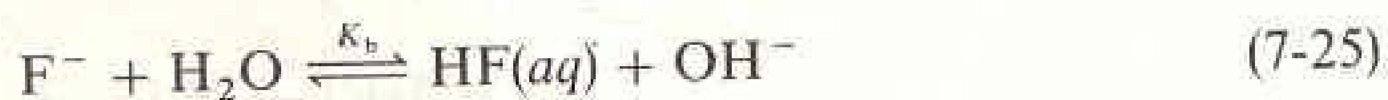
Ahora estamos preparados para estudiar algunos casos no tan triviales. En esta sección se presentan dos ejemplos en los que existen *equilibrios acoplados o mutuamente dependientes*. Esto es, un producto de una reacción es el reactivo de la reacción siguiente.

Solubilidad del CaF_2

Escribamos las ecuaciones necesarias para encontrar la solubilidad del CaF_2 en agua. Existen tres reacciones de interés en este sistema. La primera es la disolución del $CaF_2(s)$:

$$CaF_2(s) \xrightleftharpoons{K_{ps}} Ca^{2+} + 2F^- \quad (7\text{-}24)$$

El ion fluoruro puede reaccionar entonces con el agua para formar $HF(aq)$:



$$F^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_b} HF(aq) + OH^- \quad (7\text{-}25)$$

La constante de equilibrio se representa como K_b, puesto que el F^- se comporta como una base cuando extrae un protón del H_2O.

Finalmente, para toda solución acuosa se puede expresar

$$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} H^+ + OH^- \quad (7\text{-}26)$$

Si la Reacción 7-25 ocurre, la solubilidad del CaF_2 es mayor de lo que el producto de solubilidad permite predecir. La causa es que el producto de la Reacción 7-24 se consume en la Reacción 7-25. Conforme al principio de Le Châtelier, la Reacción

7-24 debe desplazarse hacia la derecha. El estudio sistemático del equilibrio permite encontrar el efecto neto de las tres reacciones.

Paso 1. Las reacciones de interés son las 7-24 a 7-26.

Paso 2. Balance de carga eléctrica:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [F^-] \quad (7\text{-}27)$$

Paso 3. Balance de masa: Si todo el fluoruro permaneciera en la forma F^-, Escribiríamos $[F^-] = 2[Ca^{2+}]$ debido a la estequiometría de la Reacción 7-24. Sin embargo, una parte del F^- reacciona para formar HF. Los moles totales de átomos de flúor son iguales a la suma de F^- más HF. El balance de masa es

$$\underbrace{[F^-] + [HF]}_{\text{Concentración total del flúor}} = 2[Ca^{2+}] \quad (7\text{-}28)$$

Paso 4. Los equilibrios son

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11} \quad (7\text{-}29)$$

$$K_b = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = 1.5 \times 10^{-11} \quad (7\text{-}30)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (7\text{-}31)$$

Paso 5. Se tienen cinco ecuaciones (7-27 a 7-31) y cinco incógnitas: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ y $[HF]$.

Si el lector insiste en resolver el problema, vea el Recuadro 7-1.

El pH podría fijarse en un valor deseado mediante la adición de una solución amortiguadora o tampón, lo cual se considera en el Cap. 11.

El último paso es la resolución del problema, lo cual no es tan sencillo con tales cinco ecuaciones. En lugar de eso, Se puede plantear una pregunta más simple: "¿Cuáles serían las concentraciones de $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ y $[HF]$ si de algún modo el pH se *fijara* en 3.00?" Fijar el pH en 3.00 significa que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ M.

Una vez conocido el valor de $[H^+]$, un procedimiento simple para resolver todas las ecuaciones es el siguiente: Al fijar $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ en la ecuación 7-31, se obtiene

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 1.0 \times 10^{-11} \quad (7\text{-}32)$$

Introduciendo este valor de $[OH^-]$ en la ecuación 7-30:

$$\frac{[HF]}{[F^-]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = 1.5$$

$$[HF] = 1.5\,[F^-] \quad (7\text{-}33)$$

Sustituyendo [HF] por esta expresión en el balance de masa (ecuación 7-28):

$$[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] + 1.5[F^-] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] = 0.80[Ca^{2+}] \quad (7\text{-}34)$$

Recuadro 7-1 MUY BIEN, QUERIDO AUTOR, ¿CÓMO RESOLVERÍAS REALMENTE EL PROBLEMA DEL CaF_2?

Supongamos que el problema del CaF_2 no se simplificó especificando un valor fijo del pH. ¿Cómo encontrar la composición del sistema si sólo contiene CaF_2 disuelto en agua? La aplicación de un procedimiento sistemático de aproximaciones es una buena manera de lograrlo.

Primero utilicemos un poco nuestra intuición. El F^- es una base bastante débil ($K_b = 1.5 \times 10^{-11}$, ecuación 7-25) y no se disolverá mucho (puesto que $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$, ecuación 7-24). Por tanto, una primera hipótesis es que el pH se encuentra en la vecindad de 7.

Suponiendo que el pH es 7.00, es posible calcular la concentración de cada especie y ver si se cumple la ecuación del balance de carga eléctrica (7-27). Ahora es válido utilizar el balance de carga puesto que no se ha fijado el pH por adición de algún otro reactivo. Suponiendo pH = 7.00, las concentraciones de Ca^{2+} y F^- calculadas son 2.14×10^{-4} M y 4.27×10^{-4} m, respectivamente.

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [F^-] \qquad (7\text{-}27)$$

$$10^{-7} + 2(2.14 \times 10^{-4}) > 10^{-7} + 4.27 \times 10^{-4}$$

Un pH de 7.00 casi satisface el balance de carga. Al incrementarse el pH, aumentará el lado derecho de la ecuación anterior y lo llevará a la igualdad. Unas pocas aproximaciones sucesivas revelan que con un pH de 7.11 se satisface prácticamente el balance de carga. Cuando tal balance es satisfecho, *debe* haberse encontrado la composición y el pH correctos de la solución. Aunque este procedimiento es tedioso cuando se realiza manualmente, es muy rápido con una computadora.

Finalmente, utilizamos este valor de $[F^-]$ en el producto de solubilidad (ecuación 7-29):

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}](0.80[Ca^{2+}])^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}] = 3.9 \times 10^{-4}\ \text{M} \qquad (7\text{-}35)$$

Desafío: Utilice la concentración de Ca^{2+} que acaba de calcularse para mostrar que las concentraciones de F^- y HF son 3.1×10^{-4} M y 4.7×10^{-4} M, respectivamente.

En la Fig. 7-1 se presenta una gráfica de la dependencia de las concentraciones de Ca^{2+}, F^- y HF respecto al pH. A valores elevados de pH existe muy poco HF, y por lo tanto $[F^-] \approx [Ca^{2+}]$. Cuando el pH es bajo, existe muy poco F^-, y por lo tanto $[HF] \approx 2[Ca^{2+}]$. La concentración de Ca^{2+} aumenta cuando el pH disminuye, debido a que la Reacción 7-24 es desplazada hacia la derecha por la reac-

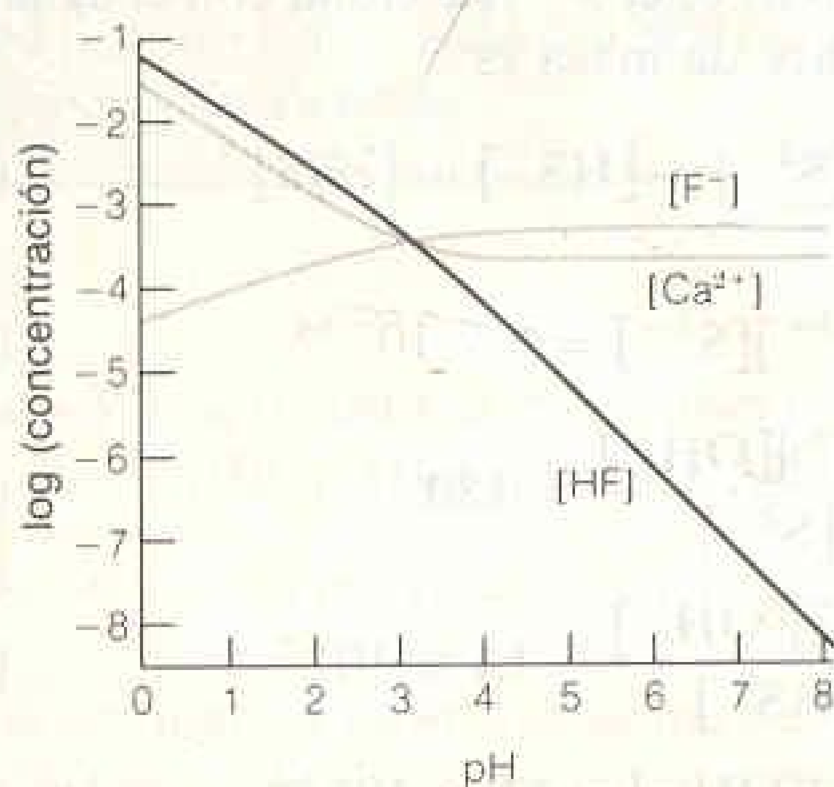


Figura 7-1
Dependencia de la concentración de Ca^{2+}, F^- y HF respecto al pH en una solución saturada de CaF_2. Obsérvese que se utiliza una escala logarítmica.

Un pH alto significa que la concentración de H^+ es baja. Un pH bajo significa que la concentración de H^+ es alta.

Al fijar el pH se invalida el balance de carga original. Existe un nuevo balance de carga, pero no se sabe lo suficiente para formular una ecuación que exprese este hecho.

ción de F^- con H^+ para formar HF. Es un fenómeno general el que las sales de iones básicos se vuelvan más solubles con pH bajo, debido a que dichos iones reaccionan con H^+. Algunos ejemplos de iones básicos son F^-, OH^-, S^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ y PO_4^{3-}. Un ejemplo en el que se hace uso de la interacción entre pH, solubilidad y caries dental se encuentra el el Recuadro 7-2.

Finalmente, es necesario darse cuenta de que la ecuación 7-27, de balance de carga eléctrica, deja de ser válida cuando el pH se fija por algún procedimiento externo. Para ajustar el pH, se requiere agregar un compuesto iónico a la solución. La ecuación 7-27 resulta entonces incompleta, puesto que en ella se omiten estos iones. No se utilizó la ecuación 7-27 para resolver el problema.

Solubilidad del HgS

El mineral llamado cinabrio consiste en HgS, de color rojo. Cuando se disuelve en agua, algunas reeacciones que pueden ocurrir son

$$HgS(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-} \qquad K_{ps} = 5 \times 10^{-54} \qquad (7\text{-}36)$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_{b1} = 0.80 \qquad (7\text{-}37)$$

No se considera el equilibrio $H_2S(aq) \rightleftharpoons H_2(g)$.

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^- \qquad K_{b2} = 1.1 \times 10^{-7} \qquad (7\text{-}38)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (7\text{-}39)$$

Puesto que el S^{2-} es una base fuerte, reacciona con H_2O para formar HS^-, desplazando la Reacción 7-36 hacia la derecha e incrementando la solubilidad del HgS. Establezcamos las ecuaciones para obtener la composición de una solución saturada de HgS.

Paso 1. Las reacciones implicadas son las 7-36 a 7-39. Vale la pena repetir que, si existen algunas otras reacciones importantes no incluidas, el cálculo dará una composición errónea. Hay necesariamente una limitación determinada por el conocimiento de la química del sistema.

Paso 2. Balance de carga eléctrica. Si el pH no se ajusta mediante procedimientos externos, el balance de carga es

$$2[Hg^{2+}] + [H^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-] \qquad (7\text{-}40)$$

Paso 3. Balance de masa. Por cada átomo de Hg en solución, existe un átomo de S. Si todo el S permaneciera en la forma S^{2-}, el balance de masa sería $[Hg^{2+}] = [S^{2-}]$. Sin embargo, el S^{2-} reacciona con el agua para formar HS^- y H_2S. El balance de masa es

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \qquad (7\text{-}41)$$

Paso 4. Los equilibrios son

$$K_{ps} = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 5 \times 10^{-54} \qquad (7\text{-}42)$$

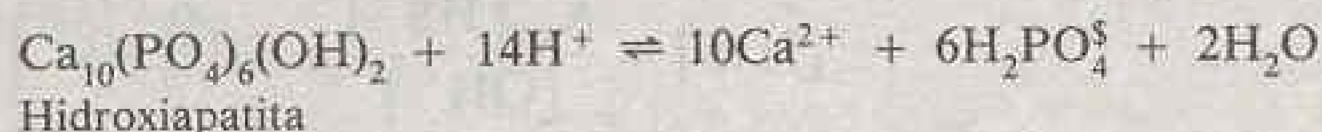
$$K_{b1} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = 0.80 \qquad (7\text{-}43)$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = 1.1 \times 10^{-7} \qquad (7\text{-}44)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (7\text{-}45)$$

Recuadro 7-2 INFLUENCIA DEL pH EN LA CARIES DENTAL

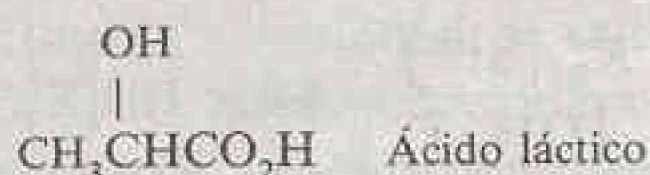
El esmalte que cubre los dientes contiene el mineral llamado *hidroxiapatita*, un hidroxifosfato de calcio. Este mineral poco soluble se disuelve en ácidos, puesto que tanto PO_4^{3-} como OH^- reaccionan con H^+:



$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 14H^+ \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 2H_2O$$

Hidroxiapatita

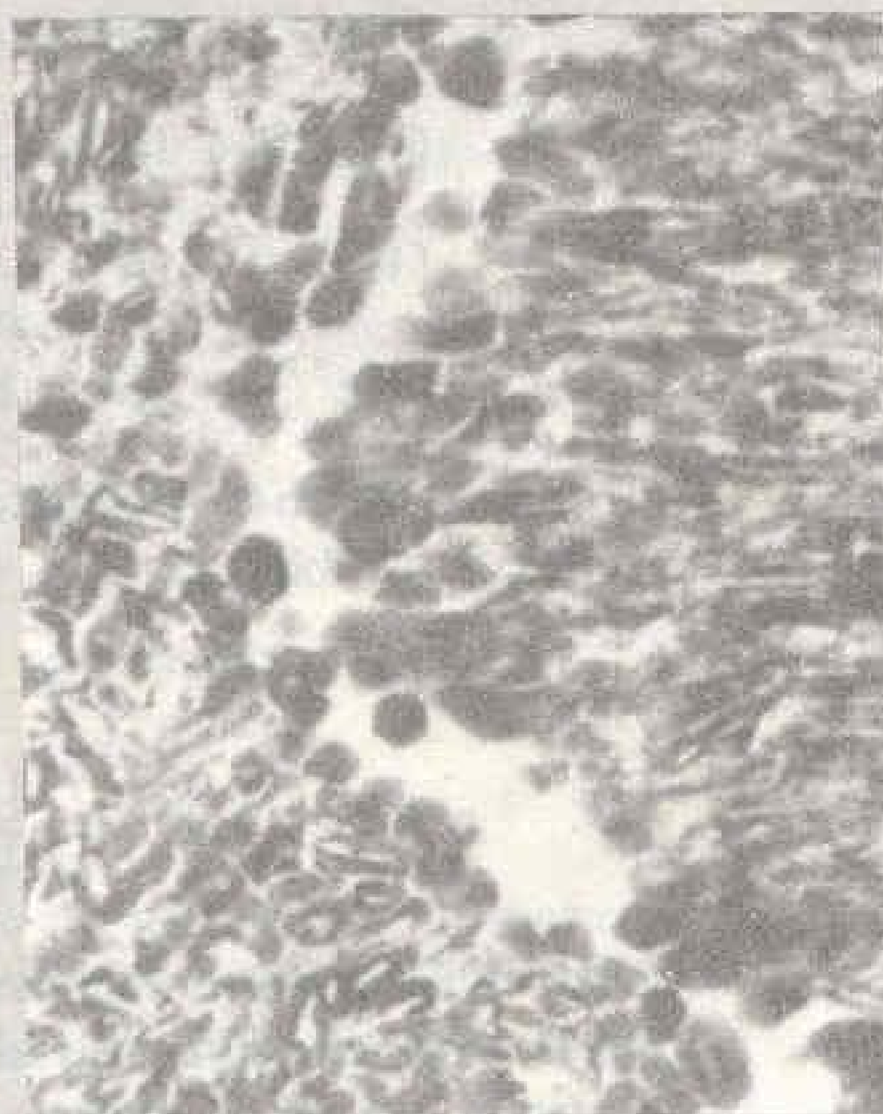
Las bacterias causantes de la caries, que se adhieren a los dientes, producen ácido láctico por el metabolismo del azúcar.



$$CH_3CH(OH)CO_2H$$ Ácido láctico

El ácido láctico reduce el pH de la superficie dental hasta menos de 5. A cualquier pH menor de aproximadamente 5.5, la hidroxiapatita se disuelve y se produce la caries, como lo muestran las micrografías electrónicas.

(a)



(b)

(a) Micrografía electrónica de transmisión del esmalte de un diente humano sano; obsérvense los cristales de hidroxiapatita. (b) Micrografía electrónica de transmisión de esmalte atacado por caries; obsérvense las regiones en las que el mineral fue disuelto por el ácido [Cortesía de D. B. Scott, J. W. Simmelink y V. K. Nygaard, Escuela de Odontología de Case Western Reserve University. Publicación original en *J. Dent. Res.*, **53**, 165 (1974).]

El fluoruro inhibe la caries dental porque forma *fluorapatita*, que es menos soluble y resiste más a los ácidos que la hidroxiapatita.

Paso 5. Se tienen seis ecuaciones (7-40 a 7-45) y seis incógnitas: $[Hg^{2+}]$, $[S^{2-}]$, $[HS^-]$, $[H_2S]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$.

Paso 6. Se resuelve el sistema.

Una vez más, el problema es muy difícil de resolver. Se simplifica suponiendo que el pH *se fija* en 8.00 mediante algún medio externo. Esto significa que el balance

El balance de carga no es válido, puesto que se añaden nuevos iones para ajustar el pH a 8.00.

de carga (7-40) ya no es válido, pero se pueden utilizar las ecuaciones restantes para encontrar la composición del sistema.

Si el pH es 8.00, la ecuación 7-45 indica que $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-6}$ M. Sustituyendo este valor en la ecuación 7-44 se obtiene

$$[H_2S] = \frac{K_{b2}[HS^-]}{[OH^-]} = 0.11[HS^-] \tag{7-46}$$

Sustituyendo el valor de $[OH^-]$ en la ecuación 7-43:

$$[HS^-] = \frac{K_{b1}[S^{2-}]}{[OH^-]} = 8.0 \times 10^5[S^{2-}] \tag{7-47}$$

Ahora podemos utilizar estos valores de $[H_2S]$ y $[HS^-]$ en la ecuación de balance de masa (7-41) para escribir

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + 8.0 \times 10^5[S^{2-}] + 0.11[HS^-]$$

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] + 8.0 \times 10^5[S^{2-}] + (0.11)(8.0 \times 10^5)[S^{2-}]$$

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}](8.88 \times 10^5) \tag{7-48}$$

Desafío: Demuestre que las otras concentraciones son $[S^{2-}] = 2.4 \times 10^{-30}$ M, $[HS^-] = 1.9 \times 10^{-24}$ M y $[H_2S] = 2.1 \times 10^{-25}$ M

Introduciendo en el producto de solubilidad esta relación entre $[Hg^{2+}]$ y $[S^{2-}]$ se resuelve el problema:

$$K_{ps} = [Hg^{2+}][S^{2-}]$$

$$K_{ps} = [Hg^{2+}]\left(\frac{[Hg^{2+}]}{8.88 \times 10^5}\right) \Rightarrow [Hg^{2+}] = 2.1 \times 10^{-24} \text{ M} \tag{7-49}$$

En la Fig. 7-2 se presenta una gráfica que muestra el efecto del pH sobre la composición de una solución saturada de HgS. Por debajo de pH $\approx$ 6, H_2S es la forma del azufre que predomina en la solución, por lo que $[Hg^{2+}] \approx [H_2S]$. Por encima de pH $\approx$ 8, HS^- es la forma predominante, y $[Hg^{2+}] \approx [HS^-]$. La solubilidad del HgS aumenta a medida que el pH disminuye, puesto que el S^{2-} reacciona con H^+, desplazando la Reacción 7-36 hacia la derecha.

El procedimiento anterior puede utilizarse para hallar la composición de la solución a cualquier pH dado. Si se llega a conjeturar el valor correcto del pH del

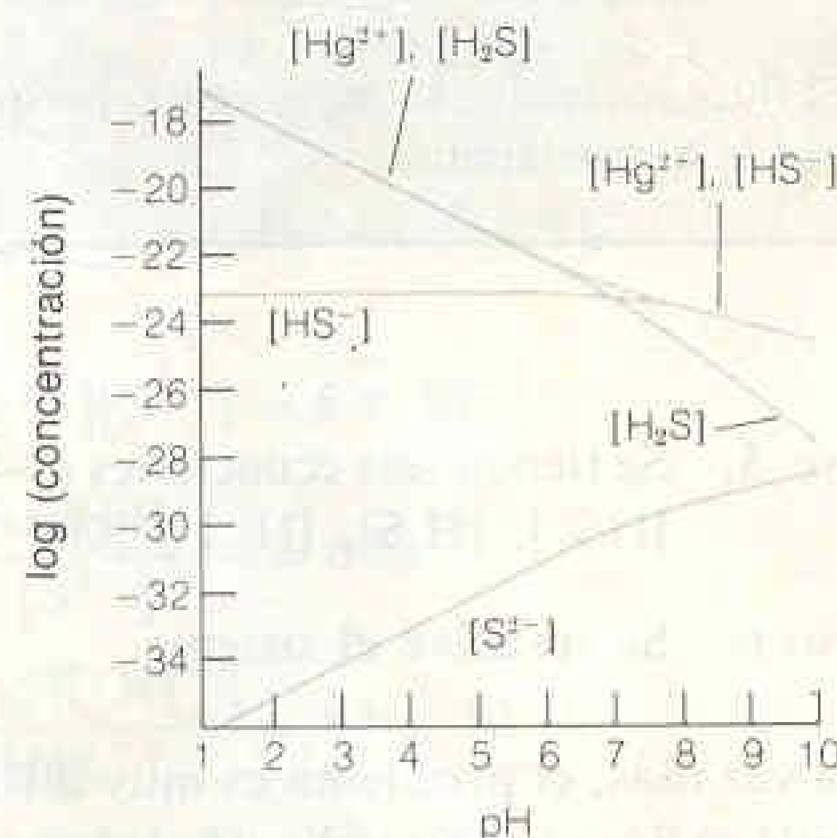


Figura 7-2
Dependencia de la concentración de especies respecto del pH en una solución saturada de HgS. Obsérvese que se utiliza una escala logarítmica.

sistema, entonces el balance de carga eléctrica (ecuación 7-40) se habrá satisfecho. Puesto que el HgS tiene un producto de solubilidad tan bajo, la cantidad de él que se disolverá será tan pequeña que casi no tendrá efecto sobre el pH del agua. Una primera aproximación razonable para el pH es 7.00. El cálculo por aproximaciones sucesivas con la ayuda de una computadora revela que el pH de una solución saturada de HgS es de hecho 7.00.

Recapitulación

En la sección anterior se trató la solubilidad de sales del tipo MA, donde M es el metal y A es un anión básico. A puede reaccionar con el agua para formar HA, H_2A, . . . , y así sucesivamente. Un procedimiento general para encontrar la composición del sistema a un pH dado es como sigue:

Paso 1. Se plantean todas las ecuaciones (excepto la del balance de carga eléctrica) utilizando el estudio sistemático del equilibrio.

Paso 2. Se utiliza la concentración de OH^- a fin de escribir expresiones para cada forma protonada del anión (H_nA) en términos de A.

Paso 3. Se sustituyen en el balance de masa los valores de H_nA obtenidos del paso 2, para obtener una relación entre M y A.

Paso 4. Se introduce en el producto de solubilidad la relación entre M y A, a fin de obtener las concentraciones de M y A así como las de todas las otras especies.

Comentarios

Aunque el estudio o tratamiento sistemático es siempre un método válido para abordar los problemas de equilibrio, no siempre es el método más cómodo. En este texto se utilizará cualquier método que resulte ser el más conveniente. Para el lector será muy útil conocer todos los atajos a medida que se presenten. Cuando todos los demás procedimientos fallan, el estudio sistemático nunca lleva a un camino equivocado, si bien puede no ser el método más sencillo.

Cualquiera que sea la forma de abordar los problemas de equilibrio, a fin de cuentas uno se encuentra limitado por la comprensión misma de la química del sistema en estudio. A menos que se conozcan todos los equilibrios implicados, no es posible calcular correctamente la composición de una solución. Debido al desconocimiento de algunas de las reacciones químicas, se simplifican en exceso numerosos problemas de equilibrio.

Resumen

En el estudio sistemático del equilibrio, se formulan todas las expresiones de equilibrio relevantes, así como los balances de carga eléctrica y de masa. El balance de masa o de materia establece que la suma de los moles de todas las formas de un elemento en solución debe ser igual a la cantidad de moles del mismo elemento introducida en la solución. Es preciso asegurarse de que se tienen tantas ecuaciones como incógnitas; entonces se resuelve el sistema para obtener las concentraciones de cada especie haciendo uso del álgebra, de perspicacia, de aproximaciones, de una computadora, de magia o de cualquier otro procedimiento. La aplicación de esta metodología a las sales de aniones básicos muestra que su solubilidad aumenta cuando el pH disminuye, debido a que el anión se protona en soluciones ácidas.

Terminología

balance de carga eléctrica (*charge balance*)
balance de masa o de materia (*mass balance*)

Ejercicios

7-A. Exprese el balance de carga eléctrica de una solución preparada disolviendo CaF_2 en H_2O. Considere que el CaF_2 puede liberar Ca^{2+}, F^- y CaF^+.

7-B. (a) Escriba el balance de masa de una solución de $CaCl_2$ en agua, en la cual las especies acuosas son Ca^{2+} y Cl^-.

(b) Formule un balance de masa en el cual las especies acuosas son Ca^{2+}, Cl^- y $CaCl^+$.

7-C. (a) Plantee un balance de masa para una solución saturada de CaF_2 en agua en la cual las reacciones son

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$F^- + H^+ \rightleftharpoons HF(aq)$$

(b) Proponga un balance de masa para CaF_2 en agua donde, además de las anteriores, ocurre la siguiente reacción:

$$HF(aq) + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$$

7-D. Exprese un balance de masa para una solución acuosa de $Ca_3(PO_4)_2$, donde las especies acuosas son Ca^{2+}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ y H_3PO_4.

7-E. (a) Halle las concentraciones de Ag^+, CN^- y HCN en una solución saturada de AgCN cuyo pH se fija de alguna manera en 9.00. Considere los siguientes equilibrios:

$$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_{ps} = 2.2 \times 10^{-16}$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^- \qquad K_b = 1.6 \times 10^{-5}$$

(b) *Problema de actividad:* Conteste la pregunta anterior utilizando los coeficientes de actividad para obtener una solución correcta. Suponga que la fuerza iónica se fija en 0.1 M por adición de una sal inerte. Cuando se usan las actividades, declarar que el pH es 9.00 significa que $-\log [H^+]\gamma_{H^+} = 9.00$.

7-F. Calcule la solubilidad del ZnC_2O_4 (g/L) en una solución cuyo pH se mantiene en 3.00. Considere los equilibrios

$$ZnC_2O_4(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

Oxalato

$$K_{sp} = 7.5 \times 10^{-9}$$

$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^- \qquad K_{b1} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^- \qquad K_{b2} = 1.8 \times 10^{-13}$$

Problemas

A7-1. Exprese con palabras el significado de la ecuación de balance de carga eléctrica.

A7-2. Exprese con palabras el significado de la ecuación de balance de masa.

A7-3. ¿Por qué se omiten los coeficientes de actividad en los balances de carga y de masa?

A7-4. Exprese el balance de carga eléctrica de una solución que contiene H^+, OH^-, Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $Ca(HCO_3)^+$, $Ca(OH)^+$, K^+ y ClO_4^-.

A7-5. Formule el balance de carga para una solución de H_2SO_4 en agua, si se sabe que el H_2SO_4 se ioniza en HSO_4^- y SO_4^{2-}.

A7-6. Plantee el balance de carga para una solución de ácido arsénico, H_3AsO_4, en la cual el ácido puede disociarse en $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}. Sólo para practicar, busque en el Apéndice G la estructura química del ácido arsénico y escriba la estructura del $HAsO_4^{2-}$.

A7-7. Suponga que el $MgBr_2$ libera Mg^{2+} y Br^- cuando se disuelve. Dada una solución 0.20 M de $MgBr_2$ en agua, formule una ecuación de balance de masa:
(a) para el Mg^{2+}.
(b) para el Br^-.
Ahora suponga que, además de Mg^{2+} y Br^-, puede

liberarse $MgBr^+$. Dada la misma solución, plantee una ecuación de balance de masa:
(c) para el Mg^{2+}.
(d) para el Br^-.

A7-8. (a) Suponga que se disuelve $MgBr_2$ y que libera Mg^{2+} y Br^-. Proponga una ecuación de balance de carga para esta solución acuosa.
(b) Ahora suponga que además de Mg^{2+} y Br^-, puede liberarse $MgBr^+$. Proponga una ecuación de balance de carga para esta solución acuosa.

A7-9. Para una solución acuosa 0.1 F de acetato de sodio, $Na^+CH_3CO_2^-$, uno de los balances de masa es simplemente $[Na^+] = 0.1$ M. Formule un balance de masa en que participe el acetato.

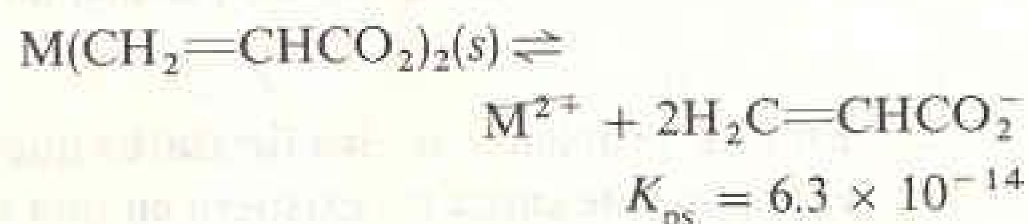
A7-10. Mediante el estudio sistemático del equilibrio calcule la concentración de Zn^{2+} en una solución acuosa saturada $Zn_2[Fe(CN)_6]$. Esta sal se disocia en Zn^{2+} y $Fe(CN)_6^{4-}$ (ferrocianuro). Suponga que ninguno de los dos iones reacciona con el agua.

A7-11. Utilice el procedimiento de la sección 7-4 para calcular las concentraciones de Ca^{2+}, F^- y HF en una solución acuosa saturada de CaF_2 que se mantiene a pH 2.00.

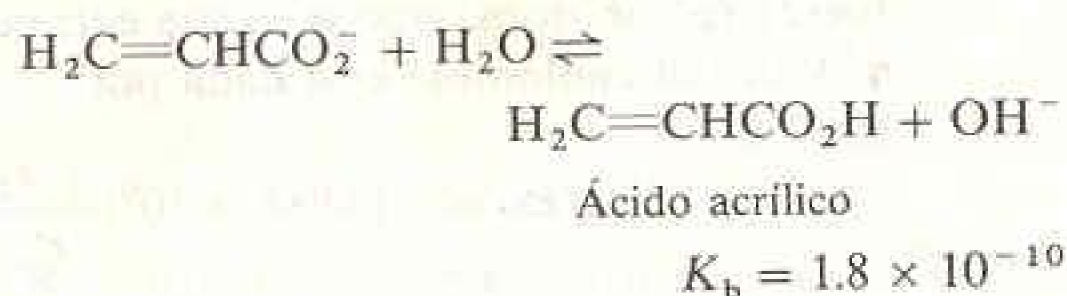
7-12. Considere la disolución del compuesto X_2Y_3, susceptible de formar las siguientes especies: $X_2Y_2^{2+}$, X_2Y^{4+}, $X_2Y_3(aq)$, y Y^{2-}. Utilice un balance de masa a fin de encontrar una expresión para $[Y^{2-}]$ en términos de las otras concentraciones. Simplifique la respuesta tanto como sea posible.

7-13. Calcule la concentración de cada ion en una solución de $Mg(OH)_2$ 4.0×10^{-8} M, el cual se disocia por completo en Mg^{2+} y OH^-.

7-14. Cierta sal metálica del ácido acrílico tiene la fórmula $M(H_2C=CHCO_2)_2$. Halle la concentración de M^{2+} en una solución acuosa saturada de esta sal en la que $[OH^-]$ se mantiene en el valor 1.8×10^{-10} M. Los equilibrios son



$$M(CH_2{=}CHCO_2)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2H_2C{=}CHCO_2^- \qquad K_{ps} = 6.3 \times 10^{-14}$$

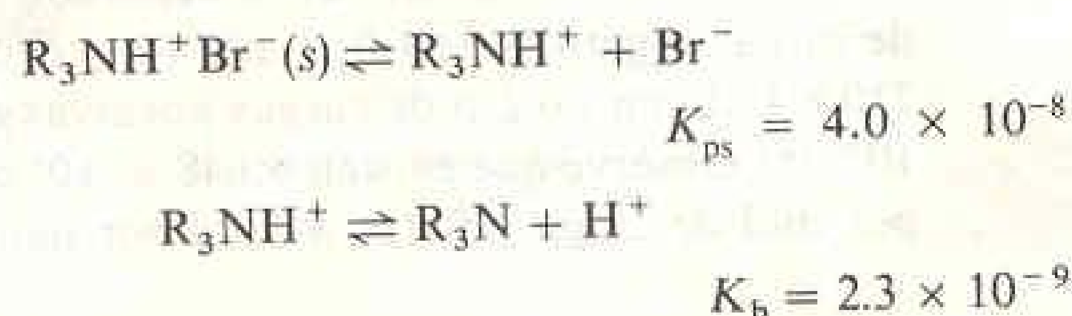


$$H_2C{=}CHCO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C{=}CHCO_2H + OH^-$$

Ácido acrílico

$$K_b = 1.8 \times 10^{-10}$$

7-15. Considere una solución acuosa saturada de la sal ligeramente soluble $R_3NH^+Br^-$, donde R es un grupo orgánico.

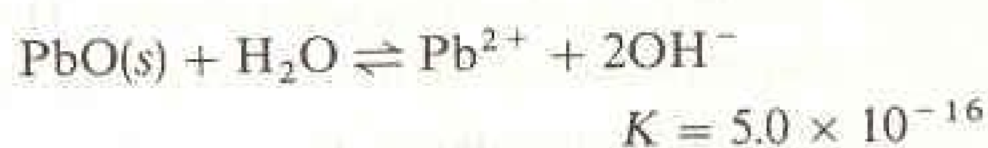


$$R_3NH^+Br^-(s) \rightleftharpoons R_3NH^+ + Br^- \qquad K_{ps} = 4.0 \times 10^{-8}$$

$$R_3NH^+ \rightleftharpoons R_3N + H^+ \qquad K_b = 2.3 \times 10^{-9}$$

Calcule la solubilidad (en moles por litro) del $R_3NH^+Br^-$ en una solución que se mantiene a pH 9.50.

7-16. Use el estudio sistemático del equilibrio para hallar cuántos moles de PbO se disolverán en 1.00 L de solución en la que el pH se fija en 10.50. Considere que el equilibrio que implica al Pb^{2+} es



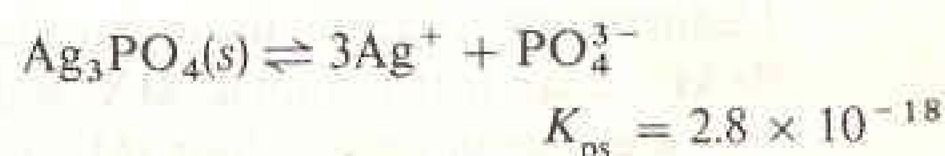
$$PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^- \qquad K = 5.0 \times 10^{-16}$$

(b) Conteste la misma pregunta que en (a) pero considerando también la reacción

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad K_a = 1.3 \times 10^{-18}$$

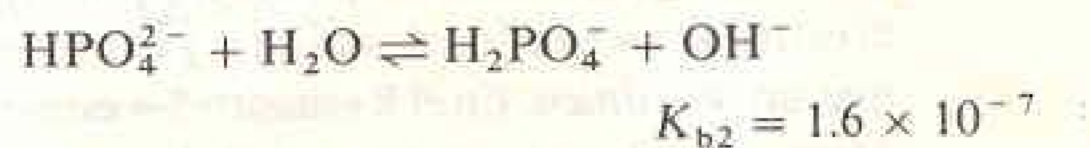
(c) *Problema de actividad:* Conteste la pregunta anterior utilizando los coeficientes de actividad. Suponga que μ se fija en 0.050 M.

7-17. Calcule la molaridad de Ag^+ en una solución acuosa saturada de Ag_3PO_4 a pH 6.00 si los equilibrios son

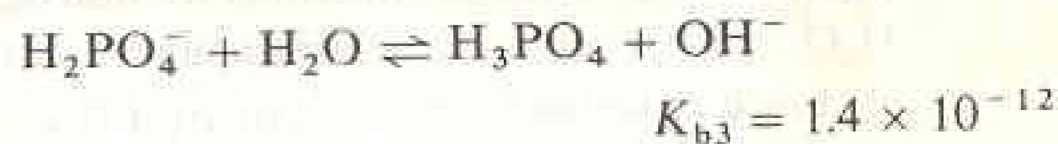


$$Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{ps} = 2.8 \times 10^{-18}$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = 2.3 \times 10^{-2}$$



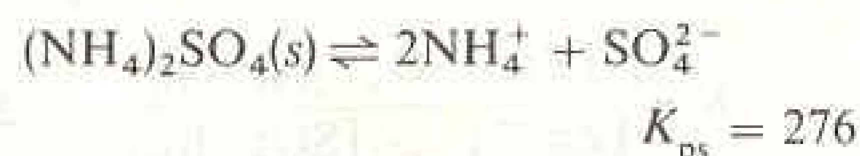
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_{b2} = 1.6 \times 10^{-7}$$



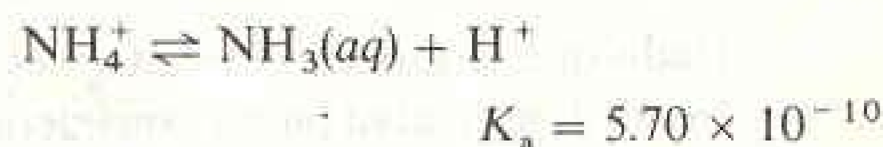
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_{b3} = 1.4 \times 10^{-12}$$

7-18. (a) Calcule la razón $[Pb^{2+}]/[Sr^{2+}]$ en una solución de agua destilada saturada con PbF_2 y SrF_2.
(b) Calcule las concentraciones de Pb^{2+}, Sr^{2+} y F^- en la solución anterior.

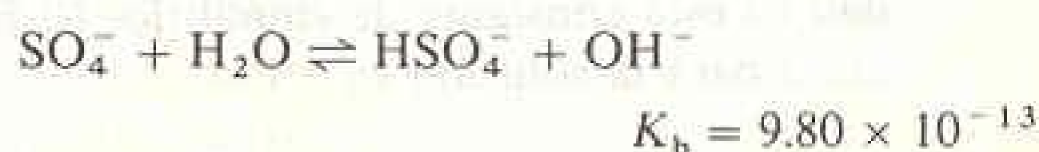
7-19. Cuando el sulfato de amonio se disuelve, tanto el anión como el catión experimentan reacciones ácido-base en el agua:



$$(NH_4)_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{ps} = 276$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+ \qquad K_a = 5.70 \times 10^{-10}$$



$$SO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \qquad K_b = 9.80 \times 10^{-13}$$

(a) Plantee un balance de carga eléctrica para este sistema.
(b) Formule un balance de masa para este sistema.
(c) Halle la concentración de $NH_3(aq)$ si de alguna forma el pH se fija en 9.25.

7-20. Considere los siguientes equilibrios simultáneos:

$$FeG^+ + G^- \rightleftharpoons FeG_2(aq) \qquad K_2 = 3.2 \times 10^3$$

$$G^- + H_2O \rightleftharpoons HG + OH^- \qquad K_b = 6.0 \times 10^{-5}$$

donde G es el aminoácido glicina, $H_3N^+CH_2CO_2^-$. Suponga que 0.050 0 mol de FeG_2 se disuelve en 1.00 L.

(a) Halle el balance de carga de la solución.

(b) Determine dos balances de masa independientes para la solución.

(c) *Utilizando coeficientes de actividad*, halle la concentración de FeG^+ si el pH se fija en 8.50 y la fuerza iónica es de 0.10 M. Para FeG^+ utilice $\gamma = 0.79$, y para G^-, $\gamma = 0.78$.

7-21. Considere un sistema acuoso en el cual pueden presentarse los siguientes equilibrios:

$$M^{2+} + X^- \rightleftharpoons MX^- \qquad K_1$$

$$MX^- + X^- \rightleftharpoons MX_2(aq) \qquad K_2$$

Deduzca una ecuación que indique la concentración de M^{2+} cuando 0.10 mol de MX_2 se disuelve en 1.00 L. La ecuación debe incluir $[M^{2+}]$, K_1 y K_2 como únicas variables.

7-22. *Pareo de iones.* Cuando un compuesto iónico se disuelve en agua, uno de los posibles equilibrios implica la estrecha asociación de aniones y cationes para formar un *par iónico.* En el Recuadro 5-4 esto ocurrió por formación de enlaces (puentes) de hidrógeno entre H_3O^+ y F^-, pero no necesariamente es de hidrógeno el enlace en todos los pares iónicos. En una solución de sulfato de cinc, por ejemplo, parte de los cationes y aniones se asocia como $Zn^{2+}SO_4^{2-}$, el cual se comporta como una sola especie en la solución. Considere una solución en la que la concentración formal de $ZnSO_4$ es de 0.010 M. En ausencia de pareo de iones, esto significa que $[Zn^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0.010$ M. En efecto, el pareo de iones es significativo:

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+}SO_4^{2-} \quad \text{(par iónico)}$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}SO_4^{2-}]\gamma_{Zn^{2+}SO_4^{2-}}}{[Zn^{2+}]\gamma_{Zn^{2+}}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}}} = 200$$

Dado que la especie $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ es neutra, su coeficiente de actividad puede considerarse igual a la unidad en esta constante de equilibrio. El balance de masa para la solución es

$$0.010 \text{ M} = [Zn^{2+}] + [Zn^{2+}SO_4^{2-}]$$

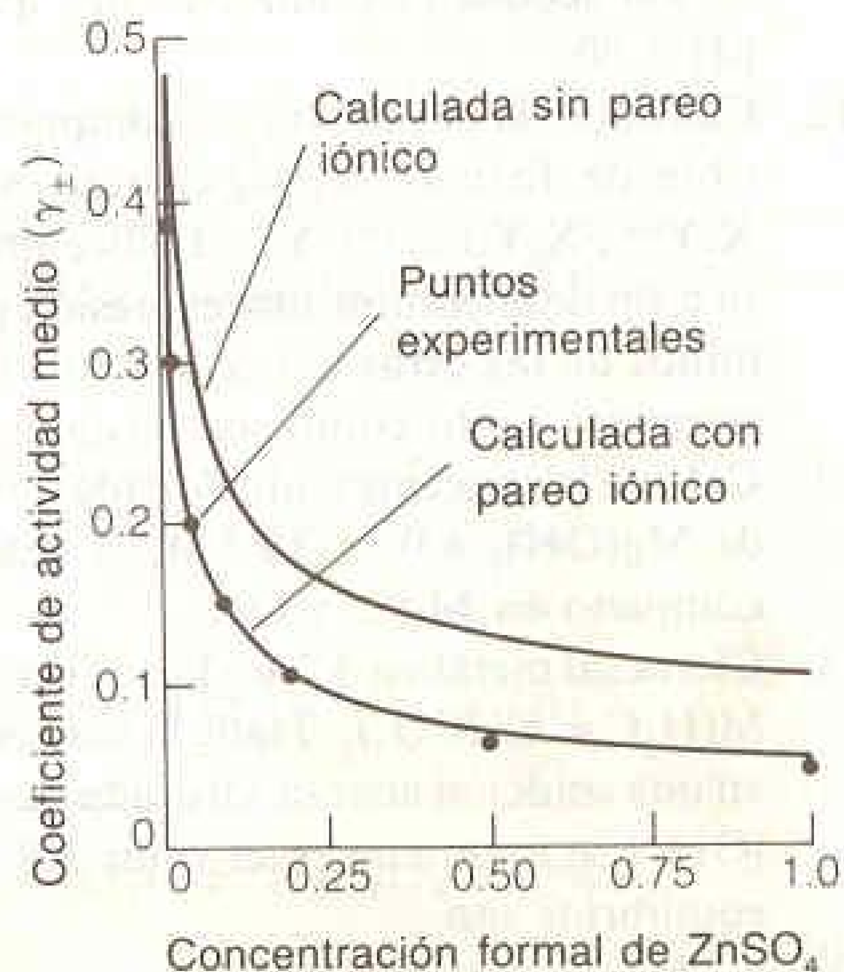
y también sabemos que $[Zn^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, aunque no conocemos el valor de ninguna de las concentraciones.

(a) Ignorando los coeficientes de actividad, utilice el equilibrio de par iónico para calcular la concentración de Zn^{2+} en la solución.

(b) Utilice la respuesta a la parte (a) para calcular la fuerza iónica de la solución y los coeficientes de actividad de Zb^{2+} y SO_4^{2-}. Repita los cálculos de la parte (a), usando ahora coeficientes de actividad.

(c) Repita el procedimiento de la parte (b) dos veces más a fin de hallar una buena estimación de $[Zn^{2+}]$. ¿Qué porcentaje de esta sal presenta pareo iónico?

(d) Con la fuerza iónica de la iteración final de la parte (c), calcule la fuerza iónica de la solución. Empleando la ecuación 6-14, calcule el coeficiente de actividad medio, $\gamma_\pm$, del sulfato de cinc. En la ilustración que sigue, la curva superior se calculó despreciando el pareo iónico. La curva inferior se calculó considerando dicho pareo, y los puntos son valores experimentales de $\gamma_\pm$. [Tomado de S. O. Russo y G. I. H. Hanania, *J. Chem. Ed.*, **66**, 148 (1989), donde se incluyen otros buenos ejemplos de pareo iónico.]



7-23. En este problema se demuestra lo que ocurriría si el balance de carga no existiera en una solución. La fuerza (en newtons) que se ejerce entre dos cargas q_1 y q_2 (en coulombs) está dada por

$$\text{Fuerza} = -(8.988 \times 10^9)\frac{q_1 q_2}{r^2}$$

donde r es la distancia (en metros) entre las dos cargas. ¿Cuál es la fuerza (en newtons y en libras) entre dos vasos de precipitados separados 1.5 m, si uno de los dos contiene 250 mL de solución con un exceso de cargas negativas de 1.0×10^{-6} M, y el otro tiene 250 mL de un exceso de cargas positivas de 1.0×10^{-6} M? Observe que existen 9.648×10^4 coulombs por mol de carga y 0.224 8 libra por newton.

8 Análisis Gravimétrico

El **análisis gravimétrico** abarca una variedad de técnicas en las que la masa de un producto se utiliza para determinar la cantidad original de **analito** (esto es, la especie que se analiza). Puesto que la masa puede medirse con gran exactitud, los métodos gravimétricos se cuentan entre los más exactos de la química analítica.

8-1 EJEMPLOS DE ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Un ejemplo muy conocido de análisis gravimétrico es la determinación de Cl^- por precipitación con Ag^+:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s) \qquad (8\text{-}1)$$

El peso de AgCl producido indica cuánto Cl^- se encontraba presente originalmente.

EJEMPLO: Un Cálculo Gravimétrico Simple

Una muestra de 10.00 mL de una solución que contiene Cl^- se trata con $AgNO_3$ en exceso, y se precipitan 0.436 8 g de AgCl. ¿Cuál es la molaridad del Cl^- en la solución problema?

El peso fórmula del AgCl es 143.321. Un precipitado que pesa 0.463 8 g contiene

$$\frac{0.436\,8 \text{ g AgCl}}{143.321 \text{ g AgCl/mol AgCl}} = 3.048 \times 10^{-3} \text{ mol AgCl}$$

Dado que un mol de AgCl contiene un mol de Cl^-, la solución problema debe contener 3.048×10^{-3} mol de Cl^-.

$$[Cl^-] = \frac{3.048 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.010\,00 \text{ L}} = 0.304\,8 \text{ M}$$

T. W. Richards y sus colegas utilizaron análisis gravimétricos de AgCl en extremo cuidadosos para determinar el peso atómico de Ag, Cl y N con exactitud de hasta seis cifras.[†] Este trabajo de investigación, ganador del Premio Nobel, constituyó la base de la determinación exacta de los pesos atómicos de muchos otros elementos.

[†] T. W. Richards, *Chem. Rev.*, 1, 1 (1925).

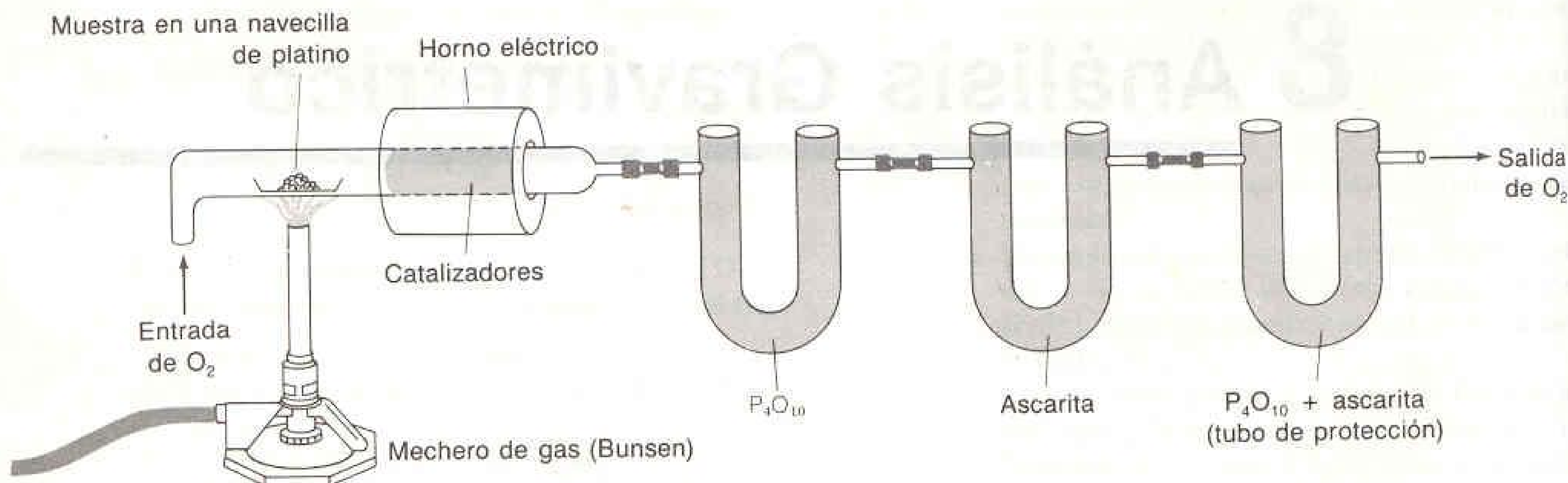


Figura 8-1
Análisis por combustión de carbono e hidrógeno.

Los métodos de combustión son útiles para determinar carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y halógenos.

Análisis por Combustión

El procedimiento más utilizado en gravimetría es el **análisis por combustión,** que sirve para determinar el contenido de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos.‡ Puesto que esta técnica es exacta y aplicable a un gran número de sustancias, la mayoría de los químicos consideran que esta forma de análisis elemental es un paso necesario en la caracterización e identificación de nuevos compuestos. El procedimiento requiere de un equipo especializado y se realiza comúnmente en laboratorios comerciales. En la Fig. 8-1 se presenta un diagrama simplificado del aparato.

La muestra se calienta en una atmósfera de oxígeno, y el producto parcialmente quemado se hace pasar a través de catalizadores a temperatura elevada para completar la oxidación de la sustancia hasta CO_2 y H_2O. Entre los catalizadores que se utilizan se incluyen tela de platino, CuO, PbO_2 y MnO_2. Después de los catalizadores, se emplean a veces otros reactivos para eliminar halógenos o compuestos de azufre. Los productos de combustión se envían a través de una cámara que contiene P_2O_{10} (''pentóxido de fósforo''), el cual absorbe el agua, y luego por una cámara que contiene ascarita (NaOH sobre asbesto), cuya función es absorber el CO_2. El incremento en la masa de cada cámara indica cuánto hidrógeno y carbono fueron producidos respectivamente. Un tubo de protección situado a la salida de la última cámara evita que en las cámaras que deben pesarse penetren H_2O y CO_2 atmosféricos.

EJEMPLO: Determinación de las Masas de Carbono e Hidrógeno Mediante Análisis por Combustión

Una muestra de un compuesto orgánico que pesa 5.714 mg produce por combustión completa 14.414 mg de CO_2 y 2.529 de H_2O. Hallar el porcentaje en peso de C y H en la muestra.

Un mol de CO_2 contiene un mol de carbono. Por lo tanto,

$$\text{Moles de C en la muestra} = \text{moles de } CO_2 \text{ producidos}$$

$$= \frac{14.414 \times 10^{-3} \text{ g } CO_2}{44.010 \text{ g/mol } CO_2} = 3.275 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

‡ Una amplia exposición de esta técnica puede encontrarse en N. H. Furman, comp., *Standard Methods of Chemical Analysis,* 6a. ed., Vol. 1 (Princeton, N. J.: Van Nostrand, 1962), págs. 279-287. En los métodos modernos de combustión se emplea cromatografía de gas para determinar los productos gaseosos. Los detalles pueden consultarse en E. Pella, *Amer. Lab.,* Feb. 1990, pág. 116.

Masa de C en la muestra = $(3.275 \times 10^{-4}$ mol C$)(12.011$ g/mol C$) = 3.934$ mg

$$\text{Porcentaje en peso de C} = \frac{3.934 \text{ mg C}}{5.714 \text{ mg muestra}} \times 100 = 68.84\%$$

Un mol de H_2O contiene *dos* moles de H. Entonces,

$$\text{Masa de H en la muestra} = 2(\text{moles de } H_2O \text{ producidos})$$

$$= 2\left(\frac{2.529 \times 10^{-3} \text{ g } H_2O}{18.015\,2 \text{ g/mol } H_2O}\right) = 2.808 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Masa de H en la muestra} = (2.808 \times 10^{-4} \text{ mol H})(1.007\,9 \text{ g/mol H}) = 2.830 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{Porcentaje en peso de H} = \frac{0.283\,0 \text{ mg H}}{5.714 \text{ mg muestra}} \times 100 = 4.952\%$$

En el último cálculo se emplea la conversión $(2.830 \times 10^{-4}$ g$)(1\,000$ mg/g$) = 0.2830$ mg.

También es posible determinar el contenido de nitrógeno del compuesto, mediante una modificación conocida como método de Dumas. En este procedimiento, la muestra se mezcla con CuO en polvo y se calcina en una corriente de CO_2, con lo cual se descompone en H_2O, CO_2, N_2 y algunos óxidos de nitrógeno. Estos últimos se reducen después a N_2 mediante un catalizador de Cu caliente. Los gases se canalizan hacia una bureta de gas llena de una solución de KOH concentrado con el fin de absorber todo el CO_2. El volumen de gas que se recoge finalmente se debe al nitrógeno desprendido.

En el Problema 9-22 se describe el análisis de halógenos por un método de combustión.

8-2 PROCESO DE PRECIPITACIÓN

El producto ideal de un análisis gravimétrico debe ser muy insoluble, fácilmente filtrable, muy puro, y de composición conocida y constante. Si bien pocas sustancias reúnen todas estas condiciones, el uso de técnicas apropiadas puede ayudar a optimizar las propiedades de los precipitados gravimétricos.

El análisis gravimétrico conducirá a errores sistemáticos si alguna de estas condiciones no se satisface.

Solubilidad

Dado que la solubilidad de la mayoría de los compuestos disminuye cuando la temperatura baja, la solubilidad de un precipitado puede reducirse por enfriamiento de la solución. También es posible cambiar el solvente. La solubilidad de muchas sales orgánicas puede reducirse si se utilizan solventes cuya polaridad sea menor que la del agua.

Filtrabilidad

Las partículas del producto deben ser lo suficientemente grandes para que el precipitado no obstruya el filtro o, peor aún, lo atraviese. Por supuesto, las partículas deseables son cristales. En el otro extremo se encuentran las **suspensiones coloida-**

Véase en la Demostración 8-1 un experimento sobre coloides y diálisis.

les, de partículas tan finas que permanecen indefinidamente en suspensión y atraviesan la mayoría de los filtros. Los coloides son partículas cuyo diámetro se sitúa en el intervalo de 1 a 100 nm. Las condiciones de precipitación tienen mucho que ver con el tamaño de las partículas resultantes.

Crecimiento Cristalino

Se considera generalmente que la cristalización ocurre en dos etapas: la nucleación y el crecimiento de partículas. La **nucleación** es el proceso por el cual las moléculas en solución se reúnen de manera aleatoria y forman pequeños agregados. El crecimiento de partículas implica la adición de más moléculas al núcleo para formar un cristal. Cuando una solución contiene más soluto del que debería estar presente en el equilibrio, se dice que la solución está **sobresaturada**. La **sobresaturación relativa** se expresa como $(Q-S)/S$, donde Q es la concentración del soluto efectivamente presente y S es la concentración en el equilibrio. Cuanto más sustancia se disuelva, tanto mayor es la sobresaturación.

Se ha encontrado que la velocidad de nucleación depende más de la sobresaturación relativa que la misma rapidez de crecimiento de partículas. Esto significa que en una solución altamente sobresaturada, la nucleación ocurre con mayor veloci-

Demostración 8-1 COLOIDES Y DIÁLISIS

Los **coloides** son partículas con diámetro del orden de 1 a 100 nm. Son más grandes de lo que habitualmente consideramos moléculas, aunque son demasiado pequeñas para precipitar. Los coloides permanecen indefinidamente en solución, suspendidos por el movimiento browniano (aleatorio) de las moléculas de solvente.

Un experimento sobre este tema consiste en calentar un vaso de precipitados que contiene 200 mL de agua destilada hasta 70 o 90°C y dejar otro vaso de precipitados idéntico con agua a la temperatura ambiente. A cada vaso se le añade 1 mL de $FeCl_3$ 1 M y se agita. La solución caliente cambia de color a castaño rojizo en pocos segundos, mientras que la solución fría permanece amarilla (Lámina 3). El color amarillo es característico de compuestos de Fe(III) de bajo peso molecular. El color rojizo proviene de agregados coloidales de Fe(III) mantenidos juntos por iones hidróxido, óxido y algunos iones cloruro. Estas partículas tienen masa molecular de $\sim 10^5$, diámetro de $\sim$ 10 nm y contienen $\sim 10^3$ átomos de Fe.†

Para mostrar el tamaño de las partículas coloidales se puede realizar un experimento de **diálisis**. En esta técnica, dos soluciones se encuentran separadas por una *membrana semipermeable*. Una membrana semipermeable es aquélla que tiene espacios libres por los que algunas moléculas pueden pasar por difusión mientras que otras no lo hacen. El tubo usual de diálisis disponible en el comercio de material científico está hecho de celulosa, y el diámetro de sus poros va de 1 a 5 nm.‡ Las moléculas pequeñas pueden difundirse a través de estos poros, no así las moléculas grandes (como las de proteínas y coloides).

A fin de verificar lo anterior, se transfiere una parte de la solución de hierro de color castaño rojizo a un tubo de diálisis cerrado en un extremo, y se cierra el otro extremo. Se sumerge el tubo en un recipiente con agua destilada para mostrar que el color permanece enteramente en el tubo aun después de varios días (Lámina 3). Con fines comparativos, puede dejarse en otro recipiente con agua un tubo idéntico que contenga una solución color azul oscuro de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1 M. (La notación $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ significa que el cristal contiene cinco moléculas de agua por cada una de $CuSO_4$.) El color de los iones Cu^{2+} se difundirá hacia fuera del tubo, y toda la solución contenida en el recipiente adquirirá un color azul uniforme en 24 horas.

† R. N. Silva, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **22**, 115 (1972); K. M. Towe y W. F. Bradley, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 384 (1967); T. G. Spiro, S. E. Allerton, J. Renner, A. Terzis, R. Bils y P. Saltman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2721 (1966).

‡ Para esta demostración es adecuado un tubo como el que puede obtenerse de A. H. Thomas Co., P. O. Box 99, Swedesboro, N. J. 08085-0099 (núm. catálogo 3787).

dad que el crecimiento de partículas. El resultado es una suspensión de partículas sumamente pequeñas o, peor aún, un coloide. En una solución menos sobresaturada, la nucleación no ocurre tan rápidamente y los núcleos tienen la posibilidad de crecer para formar partículas más grandes y manejables.

Una sobresaturación relativa baja favorece el incremento en el tamaño de partícula.

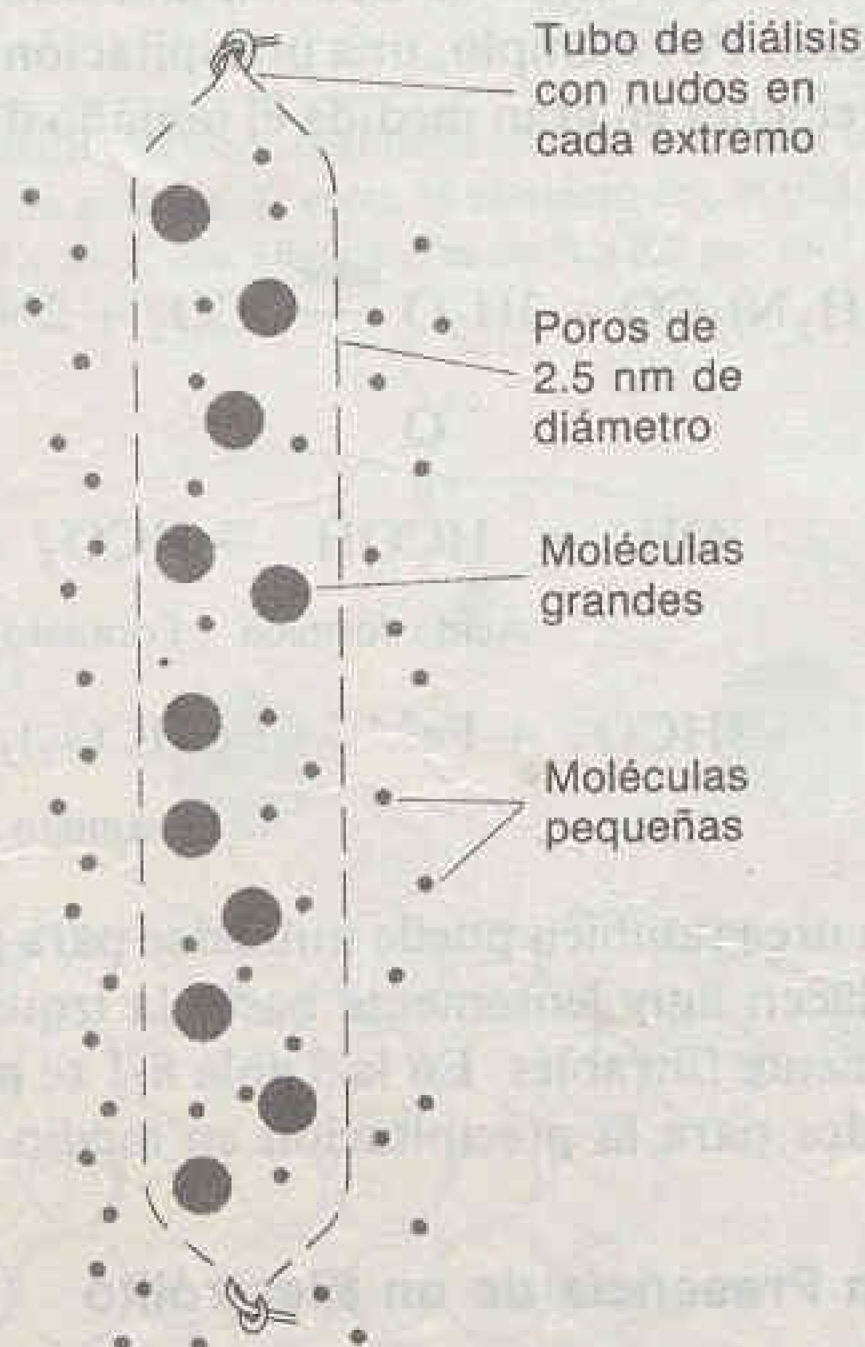
Para reducir la sobresaturación, y por lo tanto favorecer el crecimiento de partículas, pueden emplearse tres técnicas:

1. Elevar la temperatura para incrementar S y simultáneamente reducir la sobresaturación relativa. (La mayoría de las sustancias son más solubles en soluciones calientes que en frías.)
2. Agregar con lentitud el precipitante, empleando agitación vigorosa a fin de evitar condiciones locales de alta sobresaturación en el punto en que el reactivo precipitante se mezcla con el analito.
3. Utilizar volúmenes grandes de solución, de manera que las concentraciones de analito y precipitante sean bajas.

El **precipitante** es aquel reactivo que se añade para provocar la precipitación.

Precipitación Controlada

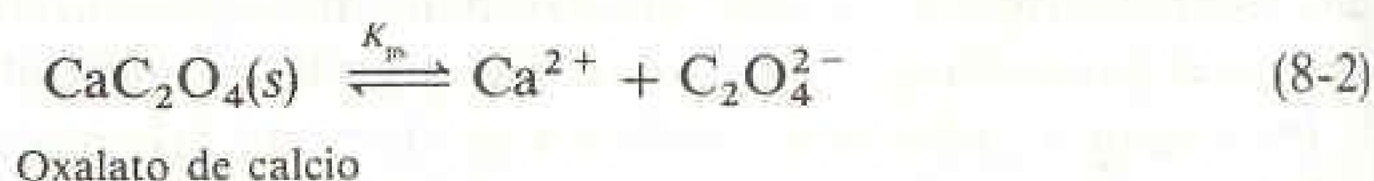
A veces es posible controlar la solubilidad de un precipitado por procedimientos químicos como el ajuste del pH o la adición de iones complejantes. Por ejemplo,



Las moléculas grandes permanecen atrapadas dentro del tubo de diálisis, mientras que las pequeñas pueden difundirse a través de la membrana en ambos sentidos.

La diálisis se utiliza para tratar pacientes que padecen de insuficiencia renal. La sangre se hace pasar sobre una membrana de diálisis con gran área superficial. Las moléculas pequeñas de los productos metabólicos de desecho que se acumulan en la sangre se difunden a través de la membrana y se diluyen en un gran volumen de líquido, que se desecha. Las moléculas de proteína, que constituyen una parte necesaria del plasma sanguíneo, son demasiado grandes para pasar a través de la membrana, y permanecen en la sangre.

el CaC_2O_4 suele precipitarse de una solución ácida y caliente, en la que la sal es más soluble debido a la reacción de $C_2O_4^{2-}$ con H^+:



$$CaC_2O_4(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \quad (8\text{-}2)$$

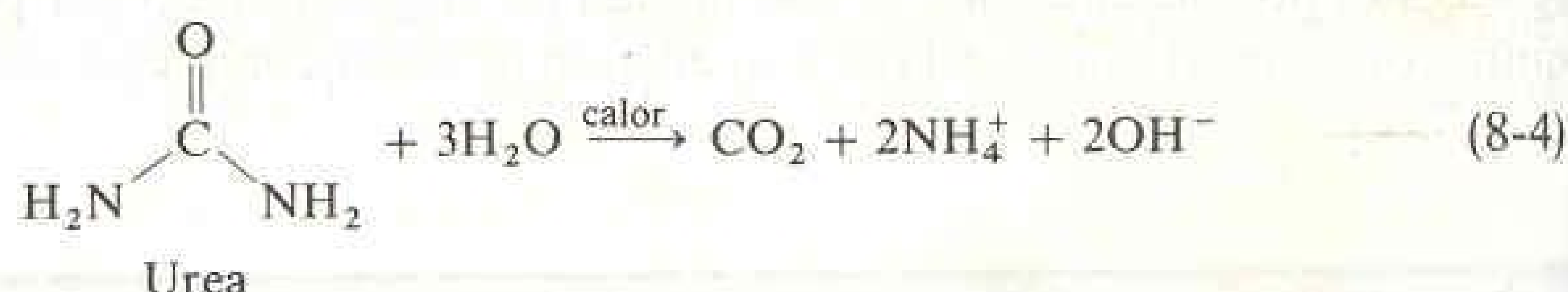
Oxalato de calcio

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- \quad (8\text{-}3)$$

Al incrementar gradualmente el pH, la Reacción 8-3 se desplaza hacia la izquierda. A su vez, ello provoca que la Reacción 8-2 se desplace hacia la izquierda.

Precipitación en Medio Homogéneo

La precipitación en medio homogéneo es uno de los procedimientos más refinados para controlar la sobresaturación. En esta técnica, el agente precipitante se genera con lentitud por medio de una reacción química. El reactivo más empleado es la urea, que se descompone lentamente en agua en ebullición para producir OH^-:

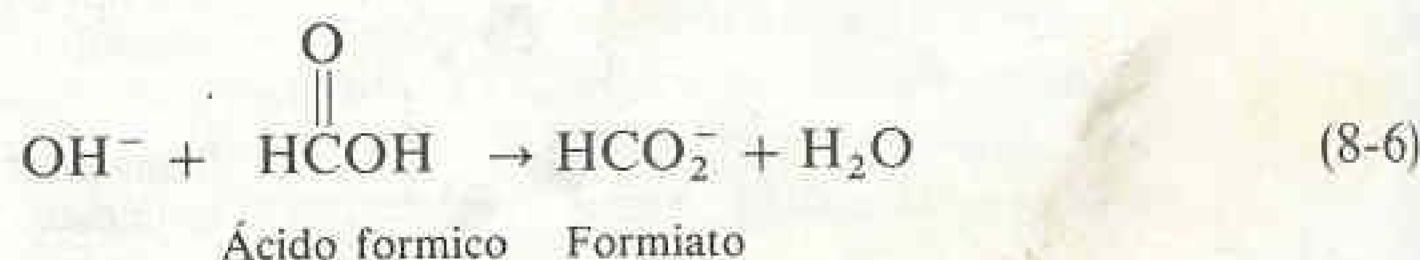


$$H_2N{-}C({=}O){-}NH_2 + 3H_2O \xrightarrow{\text{calor}} CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^- \quad (8\text{-}4)$$

Urea

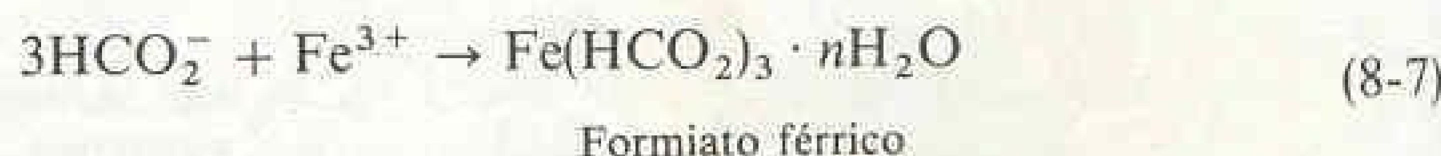
De esta forma, la concentración de OH^- en una solución puede incrementarse de manera muy gradual. Por ejemplo, una precipitación en la cual la formación lenta de hidróxido incrementa en gran medida el tamaño de partícula es la del formiato férrico:

$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \xrightarrow{\text{calor}} CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^- \quad (8\text{-}5)$$



$$OH^- + HC({=}O)OH \rightarrow HCO_2^- + H_2O \quad (8\text{-}6)$$

Ácido formico Formiato



$$3HCO_2^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(HCO_2)_3 \cdot nH_2O \quad (8\text{-}7)$$

Formiato férrico

La hidrólisis de la urea también puede utilizarse para provocar que las Reacciones 8-3 y 8-2 se desplacen muy lentamente hacia la izquierda, produciendo cristales de CaC_2O_4, fácilmente filtrables. En la Tabla 8-1 se presenta una lista de algunos reactivos empleados para la precipitación en medio homogéneo.

En el Recuadro 8-1 se presenta una aplicación de la precipitación en medio homogéneo.

Precipitación en Presencia de un Electrólito

Es recomendable precipitar la mayoría de los compuestos iónicos en presencia de un electrólitó agregado. Para comprender lo anterior, es necesario explicar cómo los diminutos cristales coloidales se *coagulan* (se adhieren unos a otros) para formar partículas más grandes (cristales). Para ilustrar esto, consideraremos la formación de AgCl, que habitualmente se realiza en presencia de $HNO_3 \sim 0.1$ M.

La Fig. 8-2 es la representación esquemática de una partícula coloidal de AgCl que crece en una solución que contiene un exceso de Ag^+, H^+ y NO_3^-. La superfi-

Recuérdese que un *electrólito* es un compuesto que se disocia en iones cuando se disuelve.

Tabla 8-1
Algunos reactivos comunes empleados para la precipitación en medio homogéneo

Precipitante	Reactivo	Reacción	Algunos elementos precipitados
OH^-	Urea	$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
OH^-	Cianato de potasio	$HOCN + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_2 + OH^-$ (HOCN: Cianato de hidrógeno)	Cr, Fe
S^{2-}	Tioacetamida †	$CH_3C(=S)NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3C(=O)NH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
SO_4^{2-}	Ácido sulfámico	$H_3\overset{+}{N}SO_3^- + H_2O \rightarrow NH_4^+ + SO_4^{2-} + H^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$C_2O_4^{2-}$	Dimetiloxalato	$CH_3OC(=O)C(=O)OCH_3 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3OH + C_2O_4^{2-} + 2H^+$	Ca, Mg, Zn
PO_4^{3-}	Trimetilfosfato	$(CH_3O)_3P{=}O + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + PO_4^{3-} + 3H^+$	Zr, Hf
CrO_4^{2-}	Iones crómico y bromato	$2Cr^{3+} + BrO_3^- + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + Br^- + 10H^+$	Pb
8-Hidroxiquinolina	8-Acetoxiquinolina	8-acetoxiquinolina ($CH_3C(=O)O$–quinolina) $+ H_2O \rightarrow$ 8-hidroxiquinolina (HO–quinolina) $+ CH_3CO_2H$	Al, U, Mg, Zn

† El sulfuro de hidrógeno es volátil y tóxico; sólo debe manejarse en una campana de extracción bien ventilada. La tioacetamida es un carginógeno que debe manejarse con guantes. Si entra en contacto con la piel, ésta debe lavarse meticulosamente de inmediato. El reactivo sobrante se destruye calentándolo a 50°C con cinco moles de NaOCl por mol de tioacetamida, y se vierte en el drenaje. [H. Elo, *J. Chem. Ed.*, **64**, A144 (1987).]

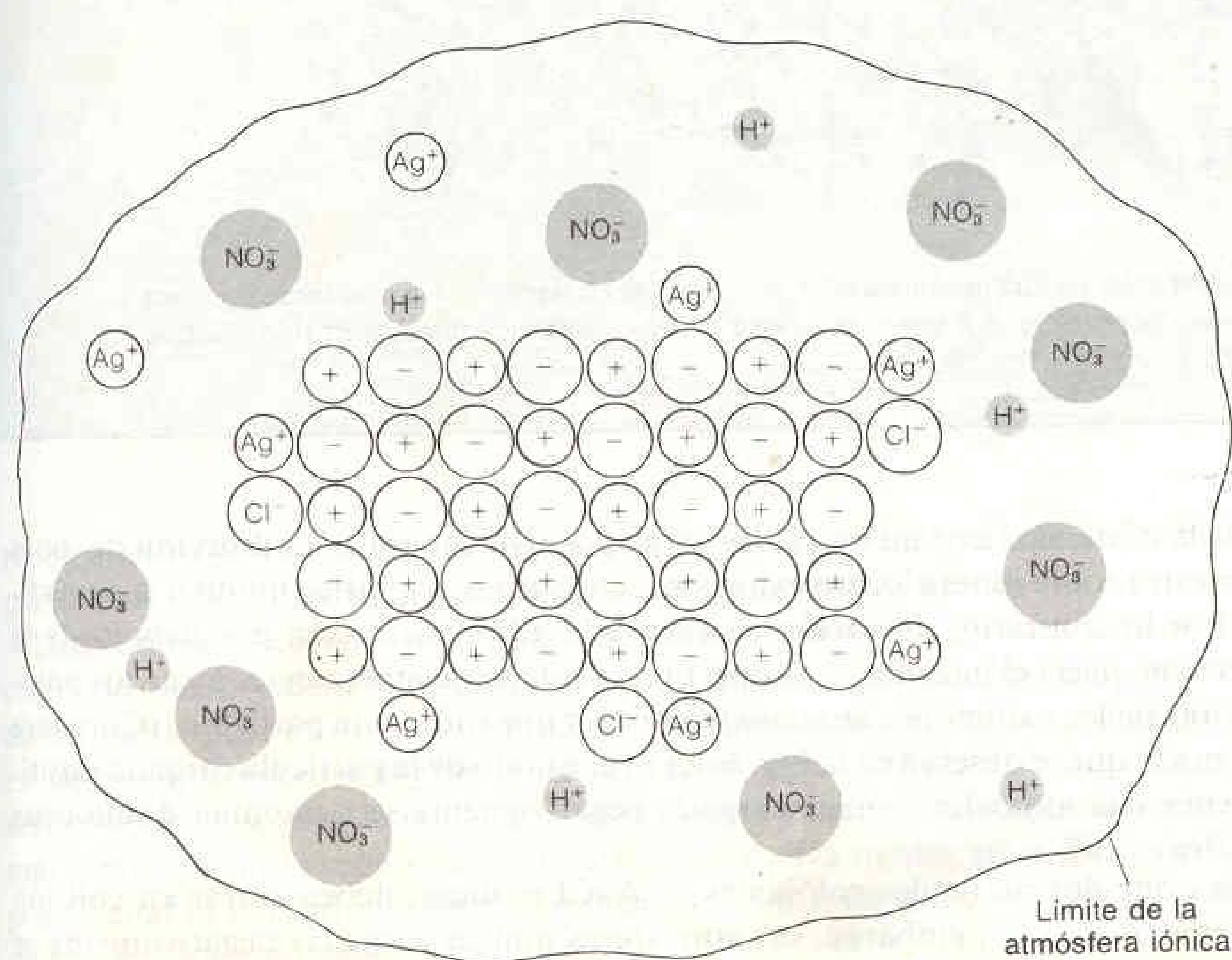


Figura 8-2
Esquema que muestra una partícula coloidal de AgCl en proceso de crecimiento en una solución que contiene un exeso de Ag^+, H^+ y NO_3^-. La partícula tiene carga neta positiva debido a los iones Ag^+ adsorbidos. La región de la solución que rodea a la partícula es la atmósfera iónica. Tiene carga neta negativa puesto que la partícula atrae aniones y repele cationes.

Recuadro 8-1 ESTUDIO MICROSCÓPICO DE LA PRECIPITACIÓN EN MEDIO HOMOGÉNEO

El sulfuro de cinc se utiliza como material transparente refractario para la transmisión de luz infrarroja. Una forma de fabricar estas ventanas cerámicas es el *prensado en caliente* de ZnS en polvo hasta que las partículas se funden en un cuerpo sólido denso sin huecos. En general se considera que las partículas microscópicas esféricas de tamaño uniforme son óptimas para el prensado en caliente. Se espera que las formas irregulares y los tamaños variables no tendrán un empaque óptimo como las esferas uniformes.

En una investigación para producir partículas esféricas de un solo tamaño, se estudió la precipitación homogénea de Zn^{2+} por medio de tioacetamida:†

(*a*)

Micrografía electrónica de barrido de partículas de ZnS producidas por precipitación homogénea. Las amplificaciones son distintas. En (a), las partículas uniformes se produjeron a menor velocidad que la distribución bimodal de (b). [Cortesía de Mufit Akinc, Iowa State University.]

Si bien es usual encontrar un exceso de ion común adsorbido en la superficie del cristal, también es posible encontrar otros iones selectivamente adsorbidos. En presencia de citrato y sulfato, se adsorbe más el primero que el segundo sobre una partícula de $BaSO_4$.

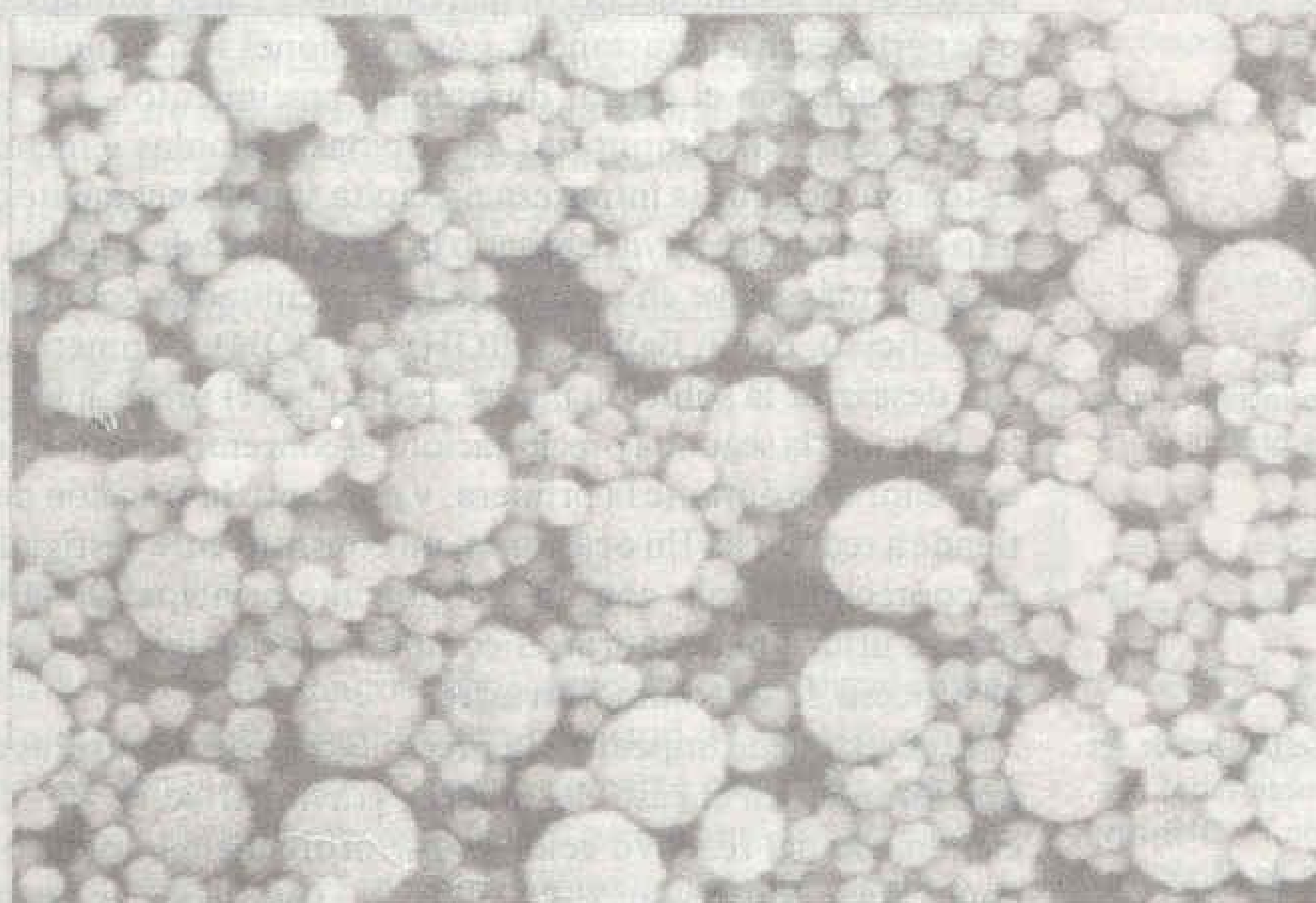
cie de la partícula tiene un exceso de carga positiva debido a la **adsorción** de iones plata extra sobre iones cloruro expuestos. (Adsorbido significa unido a la superficie. Por lo contrario, **absorción** corresponde a la penetración por debajo de la superficie, hacia el interior.) La superficie, cargada positivamente, atrae los aniones y repele los cationes de la *atmósfera iónica* que rodea a la partícula. (Compare esto con lo que se observa en la Fig. 6-1.) El conjunto de la partícula cargada positivamente y la atmósfera iónica cargada negativamente se denomina **doble capa eléctrica.**

Para que dos partículas coloidales de AgCl se unan, deben entrar en colisión una con la otra. Sin embargo, las atmósferas iónicas cargadas negativamente se

La precipitación comienza cuando se alcanza una *sobresaturación relativa* de aproximadamente 10. En este punto se producen en toda la solución pequeños cristalitos de ZnS, con tamaño de 14 nm. Estos cristalitos se difunden para formar mayores agregados esféricos, que aumentan de tamaño con el tiempo. En la Fig. (a) las partículas han alcanzado un diámetro uniforme de 200 nm (0.2 μm). Esta colección de partículas esféricas de un solo tamaño es la forma deseada del ZnS para el prensado en caliente de ventanas cerámicas.

Variando la temperatura, el pH, la concentración inicial de tioacetamida y el anión de la sal de cinc, la rapidez de producción de cristalitos de 14 nm podría exceder a la rapidez de crecimiento de agregados esféricos grandes. En la Fig. (b) una población de agregados esféricos ha adquirido un tamaño de partícula bastante grande. Así, cuando la concentración de cristalitos de 14 nm alcanza un valor crítico, una segunda población de agregados más pequeños comienza a formarse. Se dice que la distribución de tamaños resultante es *bimodal,* con dos tamaños de partícula. Por tanto, el control cuidadoso del proceso de precipitación en medio homogéneo permite seleccionar el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas de ZnS.

† A. Celikkaya y M. Akinc, *J. Amer. Ceramic Soc.*, 73, 245 (1990); *Ibid.*, 73, 2360 (1990).



(*b*)

repelen entre sí. Por tanto, las partículas deben tener energía cinética suficiente para vencer esta repulsión electrostática antes de poder unirse.

Dos caminos pueden seguirse para favorecer la unión de las partículas. Uno de ellos consiste en calentar la solución, con lo que se incrementa la energía cinética de las partículas. El otro es incrementar la concentración del electrólito (HNO_3 en este caso). Cuanto más grande sea la concentración del electrólito, tanto menor será el volumen ocupado por la atmósfera iónica y las partículas pueden acercarse más, antes de que la repulsión electrostática se vuelva significativa. Ésa es la razón por la cual la mayoría de las precipitaciones con fines gravimétricos se realizan en presencia de un electrólito.

Digestión

Después de la precipitación, la mayoría de las técnicas gravimétricas requieren un periodo de reposo en contacto con la solución madre, con frecuencia manteniéndola caliente. Este tratamiento, denominado **digestión,** favorece la lenta recristalización del precipitado. Durante este proceso, el tamaño de las partículas aumenta y las impurezas tienden a ser expulsadas del cristal.

Pureza

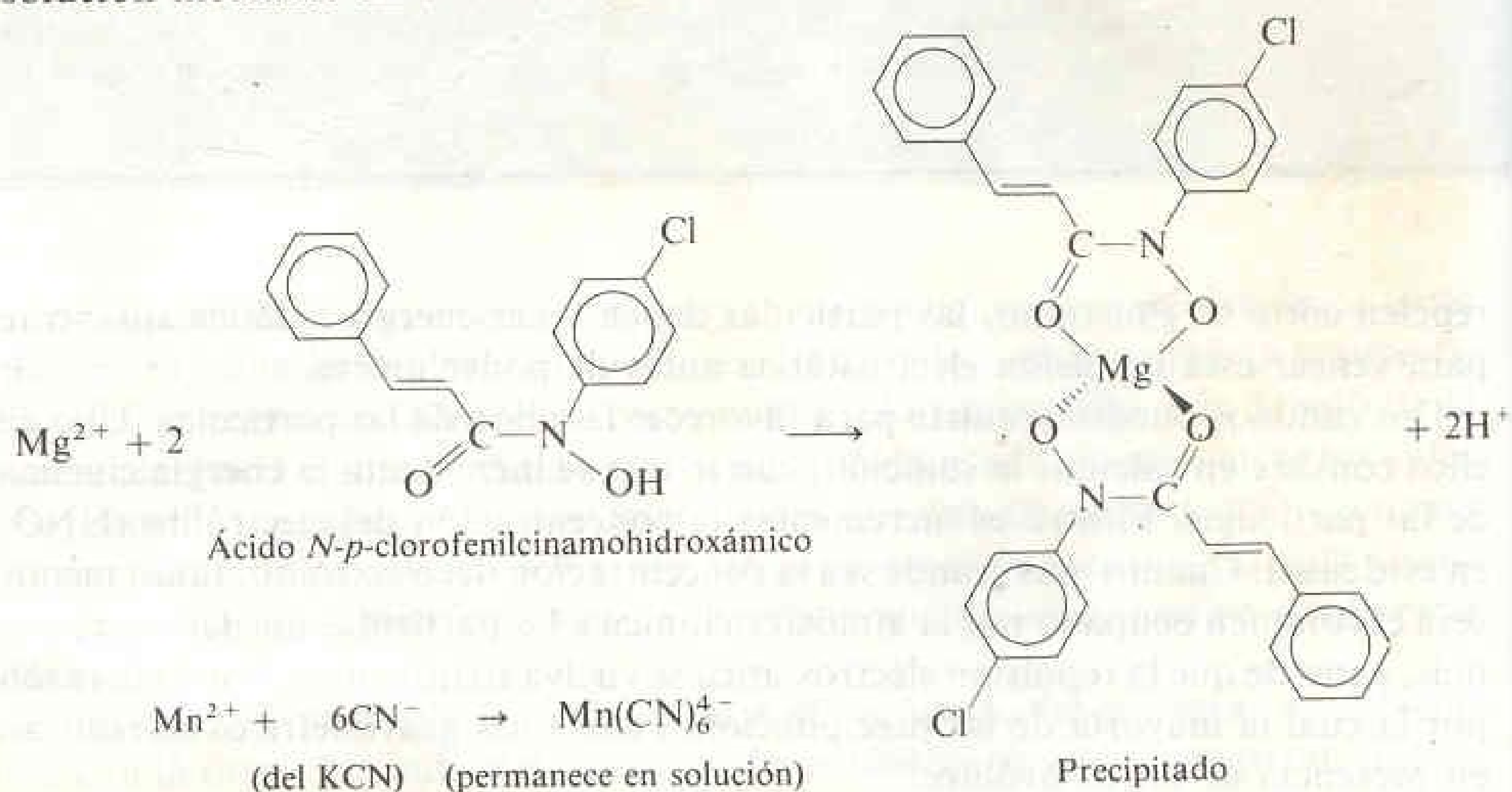
Se dice que las impurezas fijadas en la superficie de un cristal están *adsorbidas.* Las impurezas que se encuentran en el seno del cristal (impurezas adsorbidas) se clasifican como **inclusiones** o como **oclusiones.** Las inclusiones son impurezas iónicas que ocupan, de manera aleatoria, sitios de la red cristalina normalmente ocupados por iones que pertenecen al cristal. Las inclusiones son más probables cuando los iones de las impurezas tienen tamaño y carga similares a los de uno de los iones que pertenecen a la sustancia. Las oclusiones son cúmulos de impurezas literalmente atrapados en el cristal durante su crecimiento.

Se dice que las impurezas adsorbidas, ocluidas e incluidas son **coprecipitadas.** Esto significa que la impureza precipita simultáneamente con la sustancia deseada, aun cuando no se haya rebasado la solubilidad de aquélla. La coprecipitación tiende a ser más grave en el caso de los precipitados coloidales (que tienen gran área superficial), como $BaSO_4$, $Al(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$. Numerosos procedimientos implican descartar la solución madre, redisolver el precipitado y **reprecipitar** el producto. Durante la segunda precipitación, la concentración de las impurezas en la solución es menor que durante la primera, y por tanto la fracción de sustancia coprecipitada tiende a reducirse. En ocasiones, un constituyente vestigial se aísla intencionalmente coprecipitándolo con un componente principal de la solución. El precipitado que se utiliza para retirar el componente vestigial se llama **agente de arrastre,** y el proceso se denomina **arrastre.**

La *reprecipitación* incrementa la pureza de algunos precipitados.

Por ejemplo, el Se(IV) puede ser *arrastrado* (preconcentrado) por coprecipitación con $Fe(OH)_3$. A una concentración de 25 ng/L, el Se(IV) puede analizarse con una precisión de 6%. [K. W. M. Siu y S. S. Berman, *Anal. Chem.*, 56, 1806 (1984).]

A veces puede impedirse la precipitación de impurezas agregando un **agente enmascarante.** En el caso del análisis gravimétrico de Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} o Ba^{2+} haciendo uso del reactivo ácido *N-p*-clorofenilcinamohidroxámico, impurezas tales como Ag^+, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} y Ga^{3+} pueden mantenerse en solución mediante un exceso de KCN.



En esta reacción, el ion cianuro *enmascara* al Mn^{2+} frente al agente precipitante.

Los iones Pb^{2+}, Pd^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, V^{5+} y Mo^{6+} se enmascaran con una mezcla de citrato y oxalato.†

En ocasiones se forman precipitados en estado puro, y después de permanecer un tiempo en la solución madre, se depositan impurezas sobre el producto. Esto se llama **posprecipitación**, y generalmente implica una impureza sobresaturada que no cristaliza con facilidad. Después de un lapso, la impureza cristaliza y contamina el producto deseado. Un ejemplo es la precipitación de MgC_2O_4 en presencia de CaC_2O_4.

El lavado es un paso importante en el análisis gravimétrico. Cuando el precipitado se recoge en un filtro, siempre lo acompañan gotas de líquido adheridas al sólido, las cuales contienen un exceso de soluto. Si la solución que contiene $AgNO_3$ no se elimina del AgCl sólido, el $AgNO_3$ seguirá presente después de secado y el precipitado pesará más de lo que debería.

Algunos precipitados pueden lavarse simplemente con agua para eliminar el soluto. Sin embargo, en muchos otros casos se requiere un electrólito para mantener la cohesión entre las partículas. En estos casos, las atmósferas iónicas siguen siendo necesarias para neutralizar las cargas superficiales de las pequeñas partículas. Cuando el electrólito se elimina con agua, las partículas sólidas cargadas se repelen mutuamente y el sólido se deshace. Este desmoronamiento se denomina **peptización** y de hecho puede conducir a una pérdida de sustancia a través del filtro. El cloruro de plata, por ejemplo, es un precipitado que puede peptizarse si se lava con agua. Por lo tanto, el AgCl se lava con HNO_3 diluido para eliminar el exceso de $AgNO_3$ y prevenir la peptización. El electrólito que se utilice para el lavado debe ser volátil, de manera que se elimine durante el secado. Algunos electrólitos volátiles comunes son HNO_3, HCl, NH_4NO_3, NH_4Cl y $(NH_4)_2CO_3$.

Por ejemplo, cuando el cloruro de amonio se calienta, se descompone como sigue:

$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

Composición del Producto

El producto final debe ser estable y de composición conocida. Si es **higroscópico** (esto es, absorbe agua del aire), será difícil pesarlo con exactitud. Muchos precipitados contienen una cantidad variable de agua y deben secarse para adquirir una composición constante. Algunos precipitados se calcinan (se calientan a alta temperatura) para modificar su forma química. Las condiciones de calentamiento o de calcinación difieren para cada análisis gravimétrico.

Un ejemplo de cómo la composición depende de la temperatura se muestra en la Fig. 8-3. La curva que se presenta se obtuvo con una *termobalanza*, y la técnica se denomina **análisis termogravimétrico.** En esta técnica, se calienta una muestra y los cambios de masa se registran en función de la temperatura. Se ve que el salicilato de calcio se descompone según las siguientes etapas:

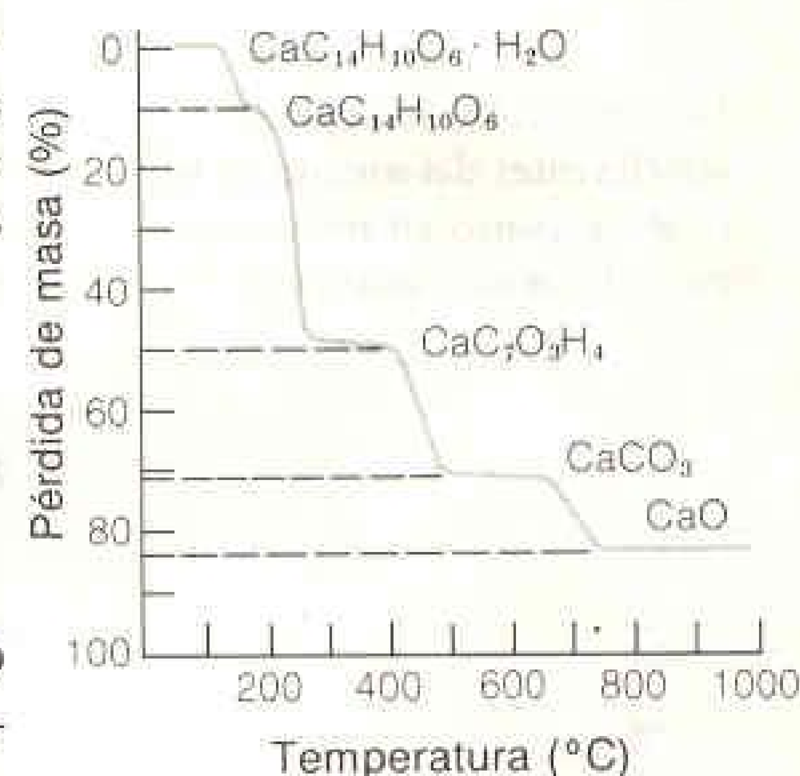
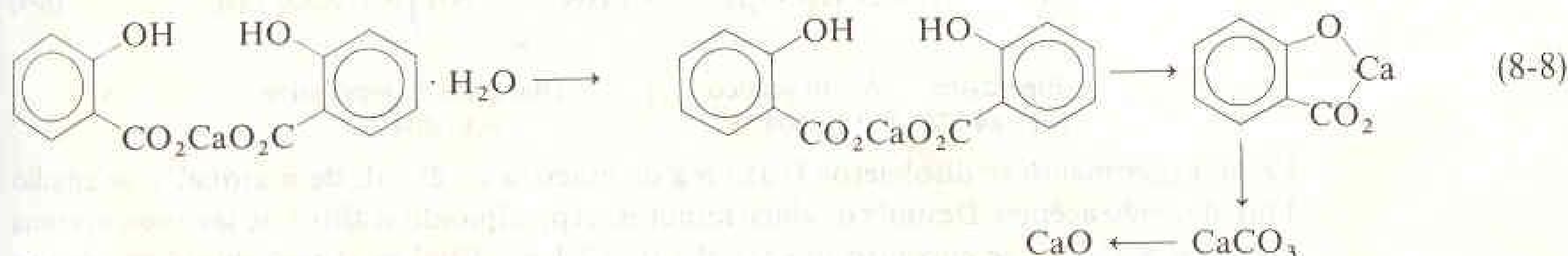


Figura 8-3
Curva termogravimétrica para el salicilato de calcio. [G. Liptay, dir. ed., *Atlas of Thermoanalytical Curves* (Londres: Heyden and Son, 1976).]



(8-8)

† Y. K. Agrawal y D. R. Roshania, *J. Indian Chem. Soc.*, **61**, 248 (1984).

Es claro que la composición del producto por pesar depende de la temperatura y, por lo general, de la duración del calentamiento.

Muchos precipitados para gravimetría se hacen reaccionar para obtener un producto estable, de composición definida, mediante la calcinación a alta temperatura en un horno o sobre una llama. Dos ejemplos son el $Fe(HCO_2)_3 \cdot nH_2O$, que se calcina durante una hora a 850°C para producir Fe_2O_3, y el $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$, que se calcina a 1 100°C para formar $Mg_2P_2O_7$.

8-3 DOMINIO DE APLICACIÓN DEL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

El único equipo especial que se requiere para el análisis gravimétrico es una balanza exacta. Se trata de una de las técnicas analíticas más antiguas, y se ha aplicado a numerosos elementos y compuestos desde mucho antes de que se dispusiera de otros métodos. Las técnicas gravimétricas suelen ser muy exactas, pero también más tediosas que otros procedimientos.

Para ilustrar el dominio de aplicación del análisis gravimétrico, en la Tabla 8-2 se enumeran algunas precipitaciones analíticas útiles de cationes y aniones comunes. En la Tabla 8-3 se presentan algunos agentes precipitantes orgánicos comunes. Dado que la mayoría de los agentes precipitantes no son específicos, las condiciones experimentales deben controlarse con cuidado para precipitar selectivamente una especie en presencia de sustancias interferentes. Es común que las sustancias potencialmente interferentes deban separarse del analito antes del análisis. Es preciso conocer bien las interferencias potenciales en todas las técnicas analíticas, y no sólo en el caso del análisis gravimétrico.

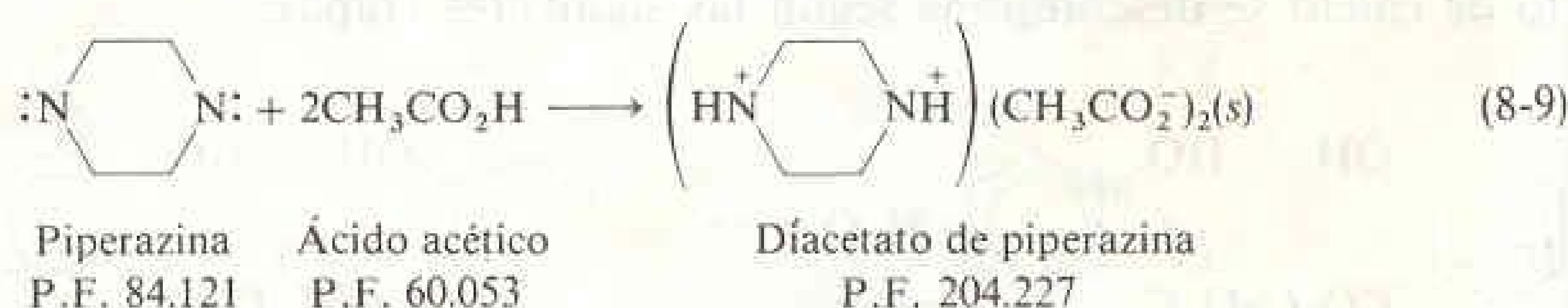
La separación de especies interferentes del analito es un paso necesario en numerosos procedimientos analíticos.

8-4 CÁLCULOS EN EL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Ahora se examinarán algunos ejemplos que ilustran cómo relacionar la masa de un precipitado para gravimetría con la cantidad de especie precipitada en el analito de partida. El tratamiento general consiste en relacionar los moles de producto con los moles de reactivo.

EJEMPLO: Relación entre Masa de Producto y Masa de Reactivo

El contenido de piperazina en un envase de piperazina comercial puede determinarse por precipitación y pesada en la forma de diacetato:[†]



En un experimento se disolvieron 0.312 6 g de muestra en 25 mL de acetona, y se añadió 1 mL de ácido acético. Después de cinco minutos, el precipitado se filtró, se lavó con acetona y se secó a 110°C; se encontró que pesaba 0.712 1 g. ¿Cuál es el porcentaje en peso de piperazina en la sustancia de partida?

[†] G. W. Latimer, Jr., *J. Chem. Ed.*, **43**, 148 (1966); G. R. Bond. *Anal. Chem.*, **32**, 1332 (1962).

Por cada mol de piperazina en la reacción, se forma un mol de producto. Por lo tanto, la cantidad de producto (en moles) será:

$$\text{Moles de producto} = \frac{0.712\ 1\ \text{g}}{204.277\ \text{g/mol}} = 3.487 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Esto equivale a

$$\text{Gramos de piperazina} = (3.487 \times 10^{-3}\ \text{mol})\left(84.121\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 0.293\ 3\ \text{g}$$

Lo cual da

$$\text{Porcentaje de piperazina en el analito} = \frac{0.293\ 3\ \text{g}}{0.312\ 6\ \text{g}} \times 100 = 93.83\%$$

Otra manera (equivalente) de resolver este problema consiste en observar que se forman 204.227 g (1 mol) de producto por cada 84.121 g (1 mol) de piperazina que reaccionan. Puesto que se han formado 0.712 1 g de producto, la cantidad de reactivo está dada por

$$\frac{x\ \text{g piperazina}}{0.712\ 1\ \text{g producto}} = \frac{84.121\ \text{g piperazina}}{204.227\ \text{g producto}}$$

o bien

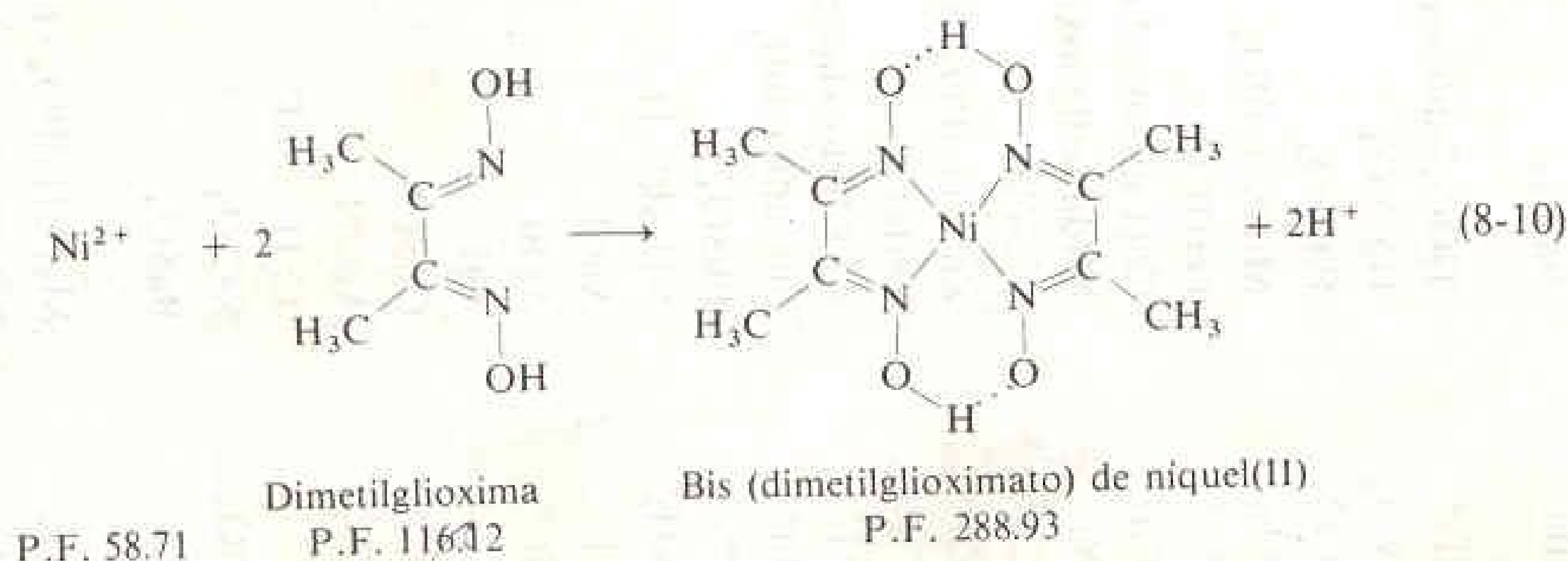
$$x\ \text{g piperazina} = \left(\frac{84.121}{204.227}\right) 0.712\ 1\ \text{g} = 0.293\ 3\ \text{g}$$

La cantidad 84.121/204.227 se denomina frecuentemente *factor gravimétrico*, y relaciona la cantidad de sustancia de partida con la cantidad de producto.

Una observación práctica: Al realizar este análisis, es importante saber o verificar que las impurezas contenidas en la piperazina no precipiten en las condiciones de realización del experimento.

EJEMPLO: Cálculo de la Cantidad de Reactivo Precipitante que Debe Utilizarse

El contenido de níquel en un acero puede determinarse por gravimetría. Primero se disuelve una muestra de la aleación en HCl 12 M y se neutraliza en presencia de iones citrato, los cuales permiten mantener el hierro en solución a pH cercano a la neutralidad. El calentamiento de la solución ligeramente básica en presencia de dimetilglioxima (DMG) causa la precipitación en grado cuantitativo del complejo níquel-DMG, de color rojo. El producto se filtra, se lava con agua fría y se seca a 110°C.



Dimetilglioxima — Bis (dimetilglioximato) de níquel(II)

P.F. 58.71 — P.F. 116.12 — P.F. 288.93

Tabla 8-2
Análisis gravimétricos representativos

Especie determinada	Forma precipitada	Forma pesada	Algunas especies interferentes
K^+	$KB(C_6H_5)_4$	$KB(C_6H_5)_4$	NH_4^+, Ag^+, Hg^{2+}, Tl^+, Rb^+, Cs^+
Mg^{2+}	$Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Muchos metales excepto Na^+ y K^+
Ca^{2+}	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaCO_3$ or CaO	Muchos metales excepto Mg^{2+}, Na^+, K^+
Ba^{2+}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^-
Ti^{4+}	TiO(5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina)$_2$	La misma	Fe^{3+}, Zr^{4+}, Cu^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, citrato, HF
VO_4^{3-}	Hg_3VO_4	V_2O_5	Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}
Cr^{3+}	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$	Ag^+, NH_4^+
Mn^{2+}	$Mn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$	$Mn_2P_2O_7$	Muchos metales
Fe^{3+}	$Fe(HCO_2)_3$	Fe_2O_3	Muchos metales
Co^{2+}	Co(1-nitroso-2-naftolato)$_3$	$CoSO_4$ (por reacción con H_2SO_4)	Fe^{3+}; Pd^{2+}, Zr^{4+}
Ni^{2+}	Ni(dimetilglioximato)$_2$	La misma	Pd^{2+}, Pt^{2+}, Bi^{3+}, Au^{3+}
Cu^{2+}	CuSCN	CuSCN	NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+
Zn^{2+}	$Zn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$	$Zn_2P_2O_7$	Muchos metales
Ce^{4+}	$Ce(IO_3)_4$	CeO_2	Th^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}
Al^{3+}	Al(8-hidroxiquinolato)$_3$	La misma	Muchos metales
Sn^{4+}	Sn(cupferrón)$_4$	SnO_2	Cu^{2+}, Pb^{2+}, As(III)
Pb^{2+}	$PbSO_4$	$PbSO_4$	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, HCl, HNO_3
NH_4^+	$NH_4B(C_6H_5)_4$	$NH_4B(C_6H_5)_4$	K^+, Rb^+, Cs^+
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
Br^-	AgBr	AgBr	Cl^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
I^-	AgI	AgI	Cl^-, Br^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
SCN^-	CuSCN	CuSCN	NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+
CN^-	AgCN	AgCN	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
F^-	$(C_6H_5)_3SnF$	$(C_6H_5)_3SnF$	Muchos metales (excepto alcalinos) SiO_4^{4-}, CO_3^{2-}
ClO_4^-	$KClO_4$	$KClO_4$	
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^-
PO_4^{3-}	$Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Muchos metales excepto Na^+, K^+
NO_3^-	Nitrato de nitrón	Nitrato de nitrón	ClO_4^-, I^-, SCN^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, NO_2^-, Br^-, $C_2O_4^{2-}$
CO_3^{2-}	CO_2 (por acidificación)	CO_2	(El CO_2 liberado se retiene con ascarita y se pesa)

Tabla 8-3
Agentes precipitantes orgánicos comunes

Nombre	Estructura	Algunos iones precipitados
Dimetilglioxima	N—OH, N—OH	Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}
Cupferrón	N=O, N, $O^-NH_4^+$	Fe^{3+}, VO_2^+, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ga^{3+}, Sn^{4+}
8-Hidroxiquinolina (oxina)	N, OH	Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ga^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, TiO^{2+}
Salicilaldoxima	N—OH, OH	Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}
1-Nitroso-2-naftol	O, N, OH	Co^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}
Nitrón	NC_6H_5, ^-N, N, N^+, C_6H_5, C_6H_5	NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, WO_4^{2-}
Tetrafenilborato de sodio	$Na^+B(C_6H_5)_4^-$	K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, iones amonio orgánicos
Cloruro de tetrafenilarsonio	$(C_6H_5)_4As^+Cl^-$	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-

Supongamos que se sabe que el contenido en níquel del acero es de alrededor del 3%, y se desea analizar una muestra de 1.0 g del metal. ¿Qué volumen de solución de DMG al 1% en alcohol debe usarse para que se tenga un exceso de 50% de DMG en el análisis? Supóngase que la densidad de la solución alcohólica es de 0.79 g/mL.

Puesto que el contenido en níquel es de alrededor de 3%, se tiene que 1.0 g de acero contiene aproximadamente 0.03 g de Ni, lo que corresponde a

$$\frac{0.03 \text{ g}}{58.71 \text{ g/mol}} = 5.11 \times 10^{-4} \text{ mol Ni}$$

Para esta cantidad de metal se requiere

$$2(5.11 \times 10^{-4} \text{ mol})(116.12 \text{ g DMG/mol}) = 0.119 \text{ g DMG}$$

dado que un mol de Ni^{2+} requiere dos moles de DMG. Un exceso de 50% de DMG sería (1.5)(0.119 g) = 0.178 g. Esta cantidad de DMG está contenida en

$$\left(\frac{0.178 \text{ g DMG}}{0.010 \text{ g DMG/g solución}}\right) = 17.8 \text{ g solución}$$

lo cual ocupa un volumen de

$$\frac{17.8\ \text{g}}{0.79\ \text{g/mL}} = 23\ \text{mL}$$

En el cálculo anterior se utilizó el hecho de que 1.0% de DMG significa que 1.0 g (no 1 mL) de solución contiene 0.010 g de DMG.

Si el análisis de 1.163 4 g de acero condujo a la formación de 0.179 5 g de precipitado, ¿cuál es el porcentaje de Ni en el acero?

Por cada mol de Ni en el acero, se formará un mol de precipitado. Por consiguiente, 0.179 5 g de precipitado corresponden a

$$\frac{0.179\ 5\ \text{g}}{288.93\ \text{g/mol}} = 6.213 \times 10^{-4}\ \text{mol Ni(DMG)}_2$$

Por lo tanto, el contenido de Ni en la aleación debe ser

$$(6.213 \times 10^{-4}\ \text{mol Ni})(58.71\ \text{g/mol Ni}) = 0.036\ 47\ \text{g}$$

El porcentaje en peso de níquel en el acero es

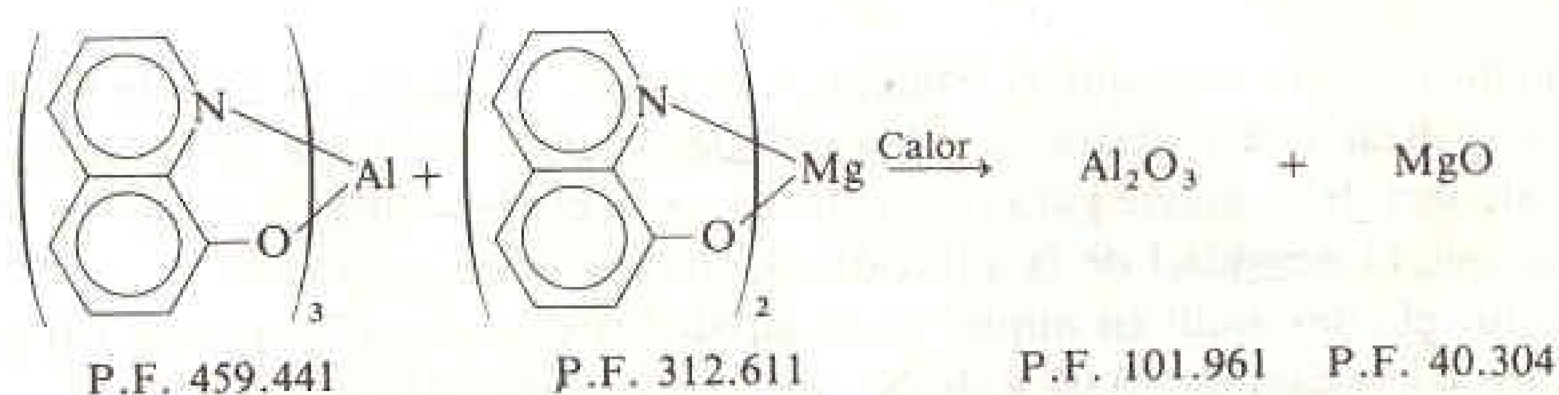
$$\frac{0.036\ 47\ \text{g Ni}}{1.163\ 4\ \text{g acero}} \times 100 = 3.135\%$$

Una forma un poco más simple de abordar el problema consiste en observar que 58.71 g de Ni (1 mol) producirían 288.93 g (i mol) de producto. Si se llama x al peso de Ni en la muestra, se puede escribir

$$\frac{\text{Gramos de Ni analizados}}{\text{Gramos de productos formados}} = \frac{x}{0.179\ 5} = \frac{58.71}{288.93} \Rightarrow \text{Ni} = 0.036\ 47\ \text{g}$$

EJEMPLO: Problema con Dos Componentes

Una mezcla constituida por los complejos de aluminio y de magnesio con 8-hidroxiquinolina pesa 1.084 3 g. No se sabe qué cantidad de cada complejo se encuentra en la muestra. Cuando se calcina con la flama de un mechero Bunsen, la mezcla se descompone, formando un residuo de Al_2O_3 y MgO cuyo peso es de 0.134 4 g.



Hallar el porcentaje en peso de $Al(C_9H_6NO)_3$ en la mezcla original.

El anión de la 8-hidroxiquinolina se simbolizará Q. Planteando que el peso de AlQ_3 sea x y el de MgQ_2 sea y, se puede escribir

$$\underset{\substack{\text{Masa de}\\ Al_2Q_3}}{x} + \underset{\substack{\text{Masa de}\\ MgQ_2}}{y} = 1.084\ 3\ \text{g}$$

Los moles de Al son $x/459.441$, y los de Mg, $y/312.611$. Puesto que se requieren dos moles de Al para formar un mol de Al_2O_3, los moles de Al_2O_3 son iguales a la mitad de los moles totales de Al.

$$\text{Moles de } Al_2O_3 = \left(\frac{1}{2}\right)\frac{x}{459.441}$$

La cantidad de moles de MgO es igual a la de moles de Mg = $y/312.611$. Ahora es posible escribir

$$\underbrace{\underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)\frac{x}{459.441}}_{\text{mol}}\underbrace{(101.961)}_{\text{g/mol}}}_{\text{Masa de }Al_2O_3} + \underbrace{\underbrace{\frac{y}{312.611}}_{\text{mol}}\underbrace{(40.304)}_{\text{g/mol}}}_{\text{Masa de MgO}} = 0.134\,4\text{ g}$$

Sustituyendo $y = 1.084\,3 - x$ en la ecuación anterior, se tiene

$$\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{x}{459.441}\right)(101.961) + \left(\frac{1.084\,3 - x}{312.611}\right)(40.304) = 0.134\,4\text{ g}$$

de donde resulta $x = 0.300\,3$ g, lo que representa 27.7% de la mezcla de partida.

Resumen

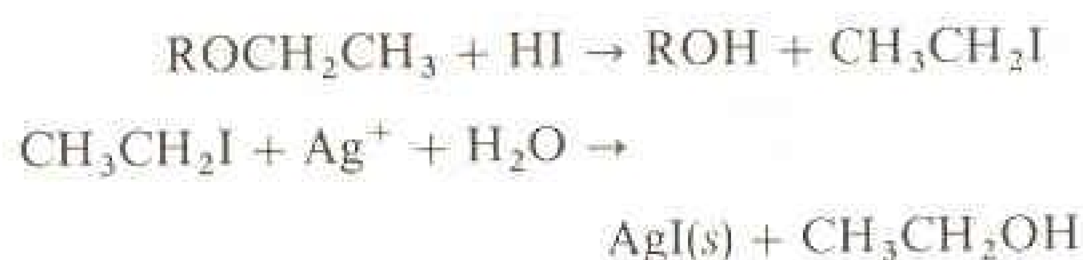
El análisis gravimétrico se basa en la formación de un producto que se puede pesar y cuya masa puede relacionarse con la del analito. Frecuentemente, un ion se precipita mediante la adición de un contraión apropiado. El producto ideal sería insoluble, fácilmente filtrable, puro y de composición conocida. Las medidas que se toman para reducir la sobresaturación y favorecer la formación de partículas grandes y fácilmente filtrables incluyen (1) elevación de la temperatura durante la precipitación, (2) adición lenta y mezcla vigorosa de los reactivos, (3) mantenimiento de un gran volumen de solución y (4) precipitación en medio homogéneo. La formación de coloides es particularmente indeseable en el análisis gravimétrico. Después de que se forma un precipitado, por lo común se procede a su digestión en la solución madre, a temperatura elevada para favorecer el crecimiento cristalino y la recristalización. Posteriormente, todos los precipitados se filtran y se lavan: algunos deben lavarse con un electrólito volátil para evitar la peptización. En el último paso, el precipitado se calienta hasta sequedad o se calcina para obtener una composición estable y reproducible. Todos los cálculos gravimétricos se encaminan a relacionar los moles del producto con los del analito.

Terminología

absorción (*absortion*)
adsorción (*adsorption*)
agente enmascarante (*masking agaent*)
análisis gravimétrico (*gravimetric analysis*)
análisis por combustión (*combustion analysis*)
análisis termogravimétrico (*thermogravimetric analysis*)
arrastre (*gathering*)
calcinación (*ignition*)
coloide (*colloid*)
coprecipitación (*coprecipitation*)
diálisis (*dialysis*)
digestión (*digestion*)
doble capa eléctrica (*electric double layer*)
higroscópico (*hygroscopic*)
inclusión (*inclusion*)
nucleación (*nucleation*)
oclusión (*occlusion*)
peptización (*peptization*)
posprecipitación (*postprecipitation*)
precipitación en medio homogéneo (*homogeneous precipitation*)
precipitante (*precipitant*)
reprecipitación (*reprecipitation*)
sobresaturación relativa (*relative supersaturation*)

Ejercicios

8-A. Se determinaron los grupos etoxilo (CH_3CH_2O) de un compuesto orgánico cuyo peso molecular es 417 mediante las siguientes reacciones:



$$ROCH_2CH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3CH_2I$$

$$CH_3CH_2I + Ag^+ + H_2O \rightarrow AgI(s) + CH_3CH_2OH$$

Una muestra de 25.42 mg de sustancia suministra 29.03 mg de AgI. ¿Cuántos grupos etoxilo se encuentran en cada molécula?

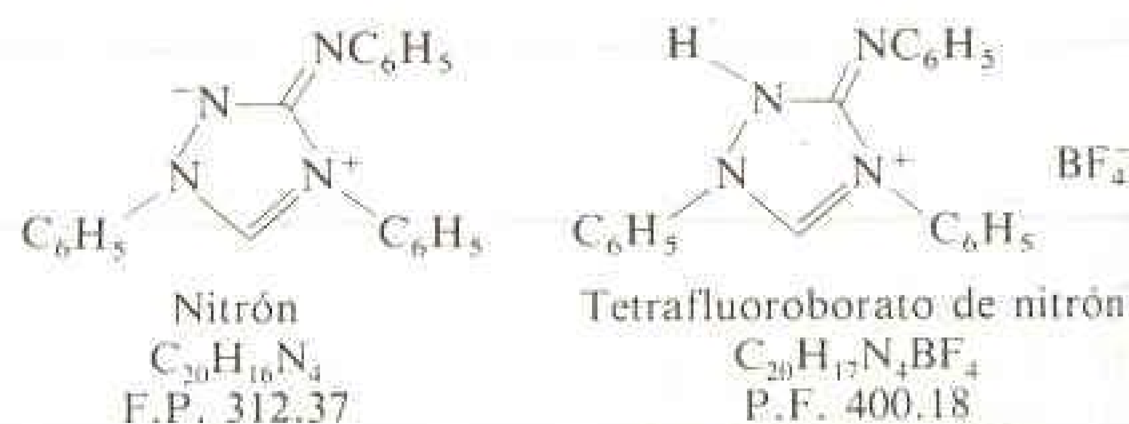
8-B. Una muestra de 0.649 g que sólo contiene K_2SO_4 (P.F. 174.27) y $(NH_4)_2SO_4$ (P.F. 132.14) se disuelve en agua y se trata con $Ba(NO_3)_2$ para precipitar todo el SO_4^{2-} como $BaSO_4$ (P.F. 233.40). Halle el porcentaje en peso de K_2SO_4 en la muestra sabiendo que se forma 0.977 g de precipitado.

8-C. Considere una mezcla de los sólidos $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y KCl, en una relación desconocida. (La notación $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ significa que un cristal se forma con dos moléculas de agua por cada una de $BaCl_2$.) Cuando la mezcla problema se calienta a 160°C durante una hora, el agua de cristalización se pierde:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{160^\circ C} BaCl_2(s) + 2H_2O(g)$$

Una mezcla con masa original de 1.783 9 g pesa 1.562 3 después de calentamiento. Calcule el porcentaje en peso de Ba, K y Cl en la muestra de partida.

8-D. Una mezcla constituida sólo por tetrafluoroborato de aluminio, $Al(BF_4)_3$ (P.F. 287.39), y nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2$ (P.F. 148.31), pesa 0.282 8 g. Se disuelve en una solución al 1% de HF y se trata con nitrón para precipitar una mezcla de tetrafluoroborato de nitrón y nitrato de nitrón cuyo peso es de 1.322 g. Calcule el porcentaje en peso de Mg en la muestra sólida de partida.



Nitrón $C_{20}H_{16}N_4$ F.P. 312.37

Tetrafluoroborato de nitrón $C_{20}H_{17}N_4BF_4$ P.F. 400.18

Nitrato de nitrón $C_{20}H_{17}N_5O_3$ P.F. 375.39

Problemas

A8-1. (a) ¿Cuál es la diferencia entre absorción y absorción?
(b) ¿En qué difiere una inclusión de una oclusión?

A8-2. Enuncie cuatro propiedades deseables en un precipitado para gravimetría.

A8-3. ¿Por qué una sobresaturación relativa alta es indeseable en una precipitación con fines gravimétricos?

A8-4. ¿Qué medidas pueden tomarse para reducir la sobresaturación relativa en una precipitación?

A8-5. ¿Por qué muchos precipitados iónicos se lavan con una solución de electrólito en lugar de utilizar agua pura?

A8-6. ¿Por qué es menos deseable lavar un precipitado de AgCl con una solución acuosa de $NaNO_3$ que hacerlo con una de HNO_3?

A8-7. Un volumen de 50 mL de una solución que contiene NaBr se trata con $AgNO_3$ en exceso para precipitar 0.214 6 g de AgBr. ¿Cuál es la molaridad del NaBr en la solución?

A8-8. Para hallar el contenido de Ce(IV) en un sólido, se disuelven 4.37 g y se tratan con un exceso de yodato para precipitar $Ce(IO_3)_4$. El precipitado se colecta, se lava exhaustivamente y se calcina para producir 0.104 g de CeO_2. ¿Cuál es el porcentaje en peso de Ce en el sólido original?

A8-9. Escriba una ecuación balanceada para la combustión de ácido benzoico, $C_6H_5CO_2H$, a fin de formar CO_2 y H_2O. ¿Cuántos miligramos de CO_2 y de H_2O se producirán con la combustión de 4.635 mg de ácido benzoico?

A8-10. Una muestra de 0.050 02 g de piperazina impura contiene 71.29% de piperazina. ¿Cuántos gramos de producto se formarán si esta muestra se analiza mediante la Reacción 8-9?

A8-11. Describa lo que se hace en el análisis termogravimétrico.

A8-12. ¿Por qué se efectúa una reprecipitación en análisis gravimétrico?

A8-13. Una muestra problema de 1.000 g produce 2.500 g de bis(dimetilglioximato) de Ni(II) cuando se analiza mediante la Reacción 8-10. Halle el peso de níquel en el problema.

A8-14. En referencia a la Fig. 8-3, nombre el producto que se forma cuando el salicilato de calcio monohidratado se calienta a 550°C, o a 1 000°C. Usando los pesos fórmula de estos productos, calcule la masa que se espera del producto que queda después de calentar 0.635 6 g de salicilato de calcio monohidratado a 550°C o a 1 000°C.

A8-15. Un método para determinar el carbono orgánico soluble en agua de mar consiste en oxidar la materia orgánica a CO_2 con $K_2S_2O_8$, y después determinar por gravimetría el CO_2 retenido por una columna de asbesto recubierto de NaOH.[†] Una muestra de 6.234 g de agua produce 2.378 mg de CO_2. Calcule el contenido (en ppm) de carbono en el agua de mar.

8-16. ¿Cuántos mililitros de dimetilglioxima al 2.15% en alcohol deben utilizarse para tener un exceso de 50% en la Reacción 8-10 si se utiliza 0.998 4 g de acero con 2.07% de Ni? Suponga que la densidad de la solución de dimetilglioxima es de 0.790 g/mL.

8-17. Se trituraron y mezclaron perfectamente 20 tabletas de un complemento alimenticio de hierro cuya masa total era de 22.131 g. Después, 2.998 g del polvo se disolvieron en HNO_3 y la solución se calentó para convertir todo el hierro en Fe(III). Mediante la adición de NH_3, se precipitó cuantitativamente $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, el cual se calcinó para formar 0.264 g de Fe_2O_3 (P.F. 159.69). ¿Cuál es la masa promedio de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (P.F. 278.01) en cada tableta?

8-18. Una mezcla que pesa 7.290 mg está constituida exclusivamente por ciclohexano, C_6H_{12} (P.F. 84.161), y oxirano, C_2H_4O (P.F. 44.053). Al efectuar el análisis por combustión de esta mezcla, se produjeron 21.999 mg de CO_2 (P.F. 44.010). Halle el porcentaje en peso de oxirano en la mezcla.

8-19. Una muestra de 1.475 g que contiene NH_4Cl, K_2CO_3 y materia inerte se disuelve en agua hasta obtener 0.100 L de solución. Una alícuota de 25.0 mL se acidifica y se trata con un exceso de tetrafenilborato de sodio, $Na^+B(C_6H_5)_4^-$, para precipitar completamente los iones K^+ y NH_4^+:

$$(C_6H_5)_4B^- + K^+ \rightarrow (C_6H_5)_4BK(s)$$

$$(C_6H_5)_4B^- + NH_4^+ \rightarrow (C_6H_5)_4BNH_4(s)$$

El precipitado obtenido pesa 0.617 g. Otra alícuota de 50.0 mL de la solución de partida se alcaliniza y se calienta con el fin de eliminar todo el amoniaco:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$$

Luego se acidifica y se trata con tetrafenilborato de sodio para formar 0.554 g de precipitado. Halle el porcentaje en peso de NH_4Cl y de K_2CO_3 en el sólido de partida.

8-20. Una mezcla que sólo contiene Al_2O_3 y Fe_2O_3 pesa 2.019 g. Cuando se calienta en un flujo de H_2, el Al_2O_3 permanece sin cambio, pero el Fe_2O_3 se convierte en Fe metálico y $H_2O(g)$. Si el residuo pesa 1.774 g, ¿cuál es el porcentaje en peso de Fe_2O_3 en la mezcla original?

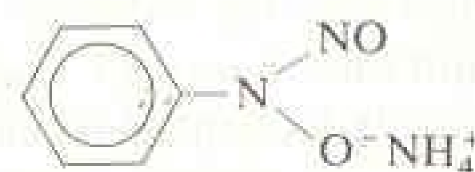
8-21. Una mezcla sólida que pesa 0.548 5 g sólo contiene sulfato ferroso amónico y cloruro ferroso. La muestra se disuelve en H_2SO_4 1 M, y el hierro se oxida a Fe(III) con H_2O_2 y se precipita con cupferrón. El complejo férrico-cupferrón se calcina para formar 0.167 8 g de óxido férrico, Fe_2O_3 (P.F. 159.69). Calcule el porcentaje en peso de Cl en la muestra de partida.

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

Sulfato ferroso amónico
P.F. 392.13

$FeCl_2 \cdot 6H_2O$

Cloruro ferroso
P.F. 234.84



Cupferrón
P.F. 155.16

8-22. Una muestra de 2.000 g de una mezcla sólida que sólo contiene $PbCl_2$ (P.F. 278.1), $CuCl_2$ (P.F. 134.45) y KCl (P.F. 74.55) se disuelve en agua para tener 100.0 mL de solución. Los primeros 50.00 mL de esta solución problema se tratan con piperidina ditiocarbamato de sodio para precipitar 0.726 8 g de piperidina ditiocarbamato de plomo:

Piperidina ditiocarbamato de plomo
F.P. 527.74

Luego, 25.00 mL de la solución problema se tratan con ácido yódico para precipitar 0.838 8 g de $Pb(IO_3)_2$ y $Cu(IO_3)_2$.

$$Cu^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Cu(IO_3)_2$$

F.P. 413.35

$$Pb^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Pb(IO_3)_2$$

F.P. 557.0

[†] P. Hannaker y A. S. Buchanan, *Anal. Chem.*, **55**, 1922 (1985).

Calcule el porcentaje en peso de Cu en la mezcla problema.

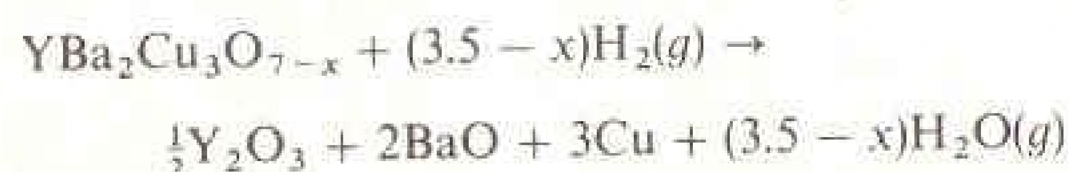
8-23. *Propagación de error.* Una mezcla que sólo contiene nitrato de plata y nitrato mercuroso se disuelve en agua y se trata con un exceso de hexacianocobaltato de sodio, $Na_3[Co(CN_6)]$, para precipitar los dos hexacianocobaltatos:

$AgNO_3$	F.P. 169.873
$Ag_3Co(CN)_6$	F.P. 538.643
$Hg_2(NO_3)_2$	F.P. 525.19
$(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$	F.P. 1 633.62

(a) La mezcla problema pesa 0.432 1 g, y el producto pesa 0.451 5 g. Halle el porcentaje en peso de nitrato de plata en la mezcla problema. *Precaución:* En este tipo de cálculo aritmético deben conservarse todas las cifras en la calculadora; de lo contrario pueden presentarse serios errores de redondeo. Sólo debe redondearse al terminar el cálculo.

(b) Es de esperar que incluso un buen analista cometa un error no menor de 0.3% al aislar el precipitado. Suponga que el error en todas las cantidades implicadas en este experimento es despreciable (igual a cero), excepto el error en la masa del producto. Suponga que la incertidumbre en dicha masa es de 0.30%. Calcule la *incertidumbre relativa* en la masa de nitrato de plata en la mezcla problema.

8-24. El *superconductor* $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ tiene contenido de oxígeno variable, donde x se encuentra en el intervalo de 0 a 1/2. Una forma de medir el valor de x es por análisis termogravimétrico en un flujo de H_2. Cuando se calienta a 1 000°C, la siguiente reacción es completa:



$$YBa_2Cu_3O_{7-x} + (3.5 - x)H_2(g) \rightarrow$$
$$\tfrac{1}{2}Y_2O_3 + 2BaO + 3Cu + (3.5 - x)H_2O(g)$$

El material de partida es sólido, al igual que los tres primeros productos.

(a) *Análisis termogravimétrico.* Cuando 34.397 mg de superconductor se someten a este análisis, quedan 31.661 mg de sólido después de calentar a 1 000°C. Halle el valor de x en la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ para el material de partida.

(b) *Propagación de error.* Suponga que la incertidumbre en cada masa de la parte (a) es ± 0.002 mg. Halle la incertidumbre en el valor de x.

8-25. *Problema del hombre en la cuba.*† Hace mucho tiempo, en una fábrica de tintes, un hombre cayó a una cuba que contenía una mezcla concentrada caliente de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Se disolvió por completo. Como nadie presenció el accidente, era necesario demostrar que realmente había caído para que la viuda pudiera cobrar el seguro. El hombre pesaba 70 kg, y el cuerpo humano contiene unas 6.3 ppt (partes por mil) de fósforo. El ácido de la cuba se analizó en busca de fósforo para determinar si contenía una persona disuelta.

(a) La cuba contenía 8.00×10^3 L de líquido, y se analizaron 100.0 mL. Si el hombre realmente cayó en la cuba, ¿cuál es la cantidad esperada de fósforo en 100.0 mL?

(b) La muestra de 100.0 mL se trató con un reactivo de molibdato el cual precipita al fosfomolibdato de amonio, $(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})] \cdot 12H_2O$. Esta sustancia se secó a 110°C para eliminar el agua de hidratación, y se calentó a 400°C hasta que alcanzó una composición constante correspondiente a la fórmula $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, que pesó 0.371 8 g. Cuando una mezcla de los mismos ácidos recién preparada (no de la cuba) se trató de la misma manera, se produjeron 0.033 1 g de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Esta *determinación de un blanco* indica la cantidad de fósforo en los reactivos de partida. La cantidad de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ que pudo haber provenido del hombre disuelto es por tanto 0.371 8 − 0.033 1 = 0.338 7 g. ¿Cuánto fósforo estaba presente en la muestra de 100 mL? ¿Es esta cantidad congruente con la que podría aportar la disolución de una persona de 70 kg?

† R. W. Ramette, *J. Chem. Ed.*, **65**, 800 (1988).

9 Titulaciones por Precipitación

El uso de las reacciones de precipitación para el análisis gravimétrico no es muy común, debido a que requiere tiempo, trabajo y habilidad. Sin embargo, numerosas reacciones de precipitación pueden adaptarse para efectuar titulaciones (también llamadas valoraciones) precisas y fácilmente realizables, en las que se mide el volumen de reactivo precipitante requerido para que la reacción sea completa. Esto permite saber cuánto analito se halla presente. Este capítulo empieza con una exposición general sobre el análisis titulométrico o volumétrico y prosigue con los detalles sobre las titulaciones por precipitación. Aquí se ilustrarán los cálculos de titulación para muchos tipos de reacciones, no sólo las de precipitación, dado que los principios de los cálculos se aplican a todas las reacciones.

9-1 PRINCIPIOS DEL ANÁLISIS TITULOMÉTRICO

En el **análisis titulométrico** o volumétrico se mide el volumen de reactivo que se requiere para que reaccione con el **analito** (la sustancia que se analiza). En una **titulación** o valoración, se añaden incrementos de la solución del reactivo —el **titulante** o valorante— al analito hasta que su reacción sea completa. El procedimiento usual consiste en añadir el titulante con una bureta como se muestra en las Figs. 9-1 y 9-2.

Idealmente, las reacciones de titulación deben ser completas y rápidas.

Las titulaciones pueden basarse en cualquier tipo de reacción química. Los principales requisitos de la reacción son que debe ser *completa* (esto es, tener constante de equilibrio grande) y *rápida*. Las titulaciones más comunes se basan en las reacciones ácido-base, de oxidorreducción, de formación de complejos o de precipitación. Los métodos para determinar cuándo una reacción es completa se examinan en varios lugares de este libro. Los más usuales consisten en observar el cambio de color de un indicador, el cambio de absorbancia con un espectrofotómetro o los cambios de corriente o diferencia de potencial entre pares de electrodos sumergidos en la solución del analito. Un **indicador** es un compuesto que posee una propiedad física (generalmente el color) que cambia bruscamente en las proximidades del punto de equivalencia. El cambio se debe a las rápidas desaparición del analito o aparición del titulante en el punto de equivalencia.

Los indicadores se estudian en las siguientes secciones:
Indicadores de precipitación: 9-7
Indicadores ácido-base: 11-5
Indicadores de iones metálicos: 13-4
Indicadores redox: 16-3

El **punto de equivalencia** es aquél en el que la cantidad de titulante agregado es igual a la cantidad exactamente requerida para que reaccione estequiométrica-

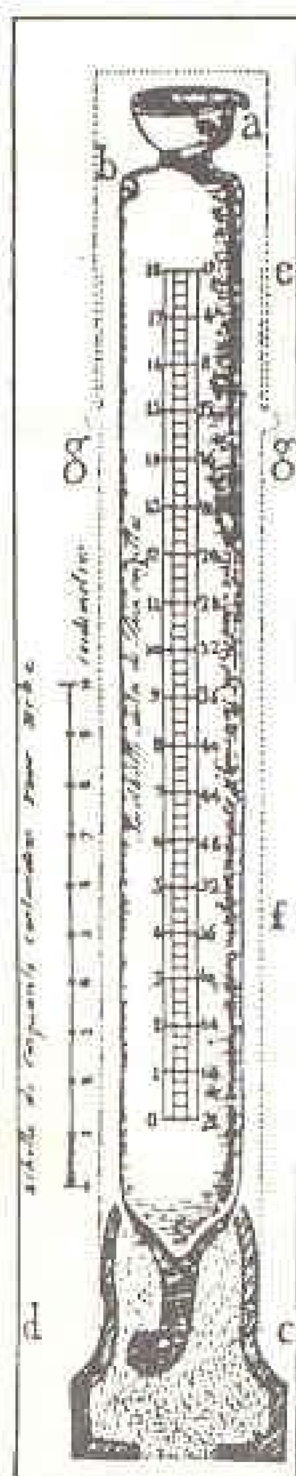


Figura 9-1
Bureta más antigua de la que se tenga noticia, inventada por F. Descroizilles en los primeros años del siglo XIX. Se empleaba de la misma manera que un cilindro graduado en la actualidad. Este aparato y su descendencia han aterrorizado generaciones enteras de estudiantes de química analítica. Tomado de E. R. Madsen, *The Development of Titrimetric Analysis, till 1806* (Copenague: C. E. C. Gad Publishers, 1958). Pueden consultarse más datos históricos en C. Duval, *J. Chem. Ed.*, **28**, 508 (1951) y A. Johansson, *Anal. Chim. Acta.*, 206, 97 (1988).

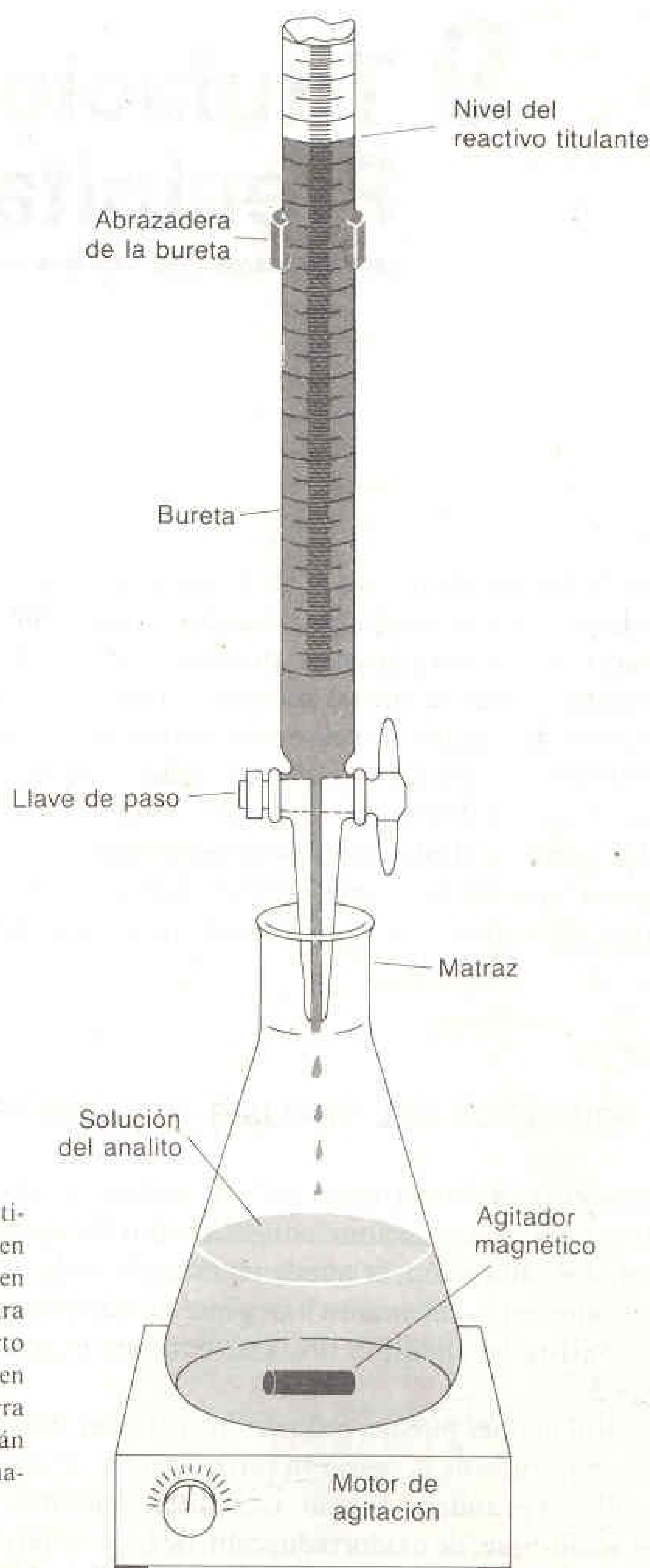
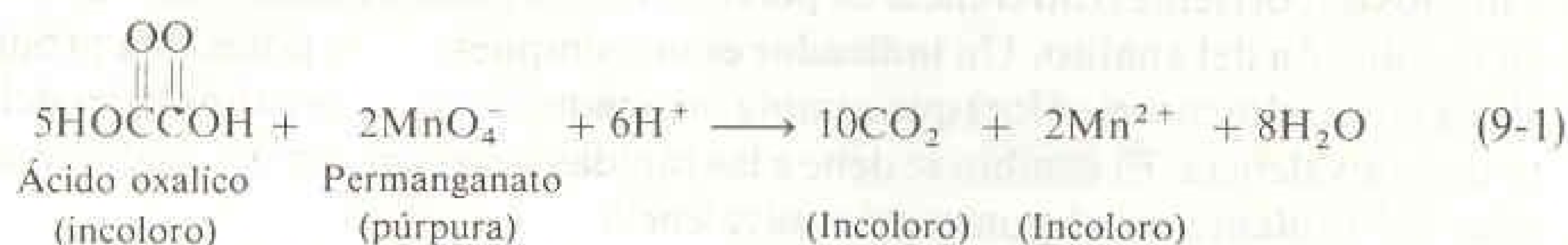


Figura 9-2
Montaje típico para realizar una titulación. El analito se encuentra en el matraz, y el reactivo titulante, en la bureta. La barra magnética para la agitación es un imán recubierto de Teflón, una sustancia inerte en casi todas las soluciones. La barra se pone a girar mediante otro imán giratorio acoplado al motor situado en la caja del agitador.

mente con el analito. Por ejemplo, en una solución ácida caliente, el ácido oxálico reacciona con permanganato como sigue:



$$\underset{\substack{\text{Ácido oxalico}\\\text{(incoloro)}}}{5\text{HO}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{OH}} + \underset{\substack{\text{Permanganato}\\\text{(púrpura)}}}{2MnO_4^-} + 6H^+ \longrightarrow \underset{\text{(Incoloro)}}{10CO_2} + \underset{\text{(Incoloro)}}{2Mn^{2+}} + 8H_2O \qquad (9\text{-}1)$$

Supóngase que el analito contiene 5.000 mmol de oxalato. El punto de equivalencia se alcanza cuando se han agregado 2.000 mmol de MnO_4^-, puesto que *se requieren dos moles de permanganato para reaccionar con cinco moles de ácido oxálico.*

Encontrar el punto de equivalencia es el fin ideal que se persigue en una titulación. En realidad, lo que se mide es el **punto final.** El punto final se caracteriza por un cambio brusco en una propiedad física o química de la solución. En este caso particular, el punto final más conveniente es la aparición del color púrpura del permanganato en el matraz. Hasta el punto de equivalencia, todo el permanganato agregado lo consume el oxalato, y la solución del analito permanece incolora. Después del punto de equivalencia, la cantidad de ion MnO_4^- que no reaccionó aumenta hasta que existe una cantidad suficiente para impartir color púrpura a la solución. La aparición de una cantidad *vestigial* o *traza* perceptible de color púrpura indica el punto final. Cuanto mayor sea la agudeza visual del observador, tanto más cerca del punto de equivalencia verdadero se situará el punto final determinado. En este caso el punto final no puede coincidir exactamente con el punto de equivalencia debido a que para que aparezca el color púrpura se requiere una cantidad de MnO_4^- además de la necesaria para reaccionar con el ácido oxálico.

La diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia define el inevitable **error de titulación** (también llamado error de volumetría o de valoración). Eligiendo una propiedad física adecuada en la cual un cambio se observe fácilmente (como color de un indicador, absorbancia óptica, pH o conductividad de un reactivo o producto), es posible observar y registrar un punto final muy cercano al punto de equivalencia verdadero. También suele ser posible estimar el error de titulación mediante la **titulación de un blanco** o testigo. En el ejemplo anterior, una solución sin ácido oxálico podría titularse con MnO_4^- en condiciones esencialmente idénticas a las del experimento original. La cantidad de MnO_4^- necesaria para que se perciba el color púrpura en la titulación del blanco se sustrae de la cantidad requerida en la titulación del ácido oxálico. Restando la lectura del blanco a la del punto final observado se obtiene un punto de equivalencia correcto.

La validez de un procedimiento analítico depende del conocimiento de la cantidad de uno de los reactivos utilizados. Hasta el momento se ha supuesto que se conoce la concentración del titulante en la bureta. Se puede conocer la concentración del titulante si éste se prepara disolviendo una cantidad pesada de un reactivo puro en un volumen conocido de solución. En este caso, el reactivo se llama **estándar primario**, puesto que tiene suficiente pureza para pesarse y utilizarse directamente. Para poder ser empleado como tal, un estándar primario debe tener pureza de por lo menos 99.9%. No debe descomponerse en condiciones normales de almacenamiento, y debe ser estable durante el secado (por calentamiento o al vacío).[†]

Sin embargo, en la mayoría de los casos no se dispone de un estándar primario como reactivo titulante (valorante). En su lugar, se utiliza una solución con la concentración aproximada deseada para titular una cantidad pesada de estándar primario. Por este procedimiento, denominado **estandarización**, se determina de manera precisa la concentración de la solución que va a usarse en el análisis. Se dice entonces que se tiene una **solución estándar**. En todos los casos, la validez de un resultado analítico depende a fin de cuentas del conocimiento de la composición de algún estándar primario. El National Institute of Standards and Technology (NIST) de Estados Unidos proporciona numerosos materiales de referencia con análisis certificados, que pueden utilizarse para comprobar la exactitud de procedimientos analíticos (Recuadro 9-1).

Un reactivo se *estandariza* por titulación con un estándar primario.

En una **titulación directa**, el reactivo titulante se añade al analito hasta que la reacción se completa. En ocasiones, es preferible realizar una **titulación por retroceso**. Ésta se efectúa *agregando* un *exceso* conocido del reactivo al analito. Entonces

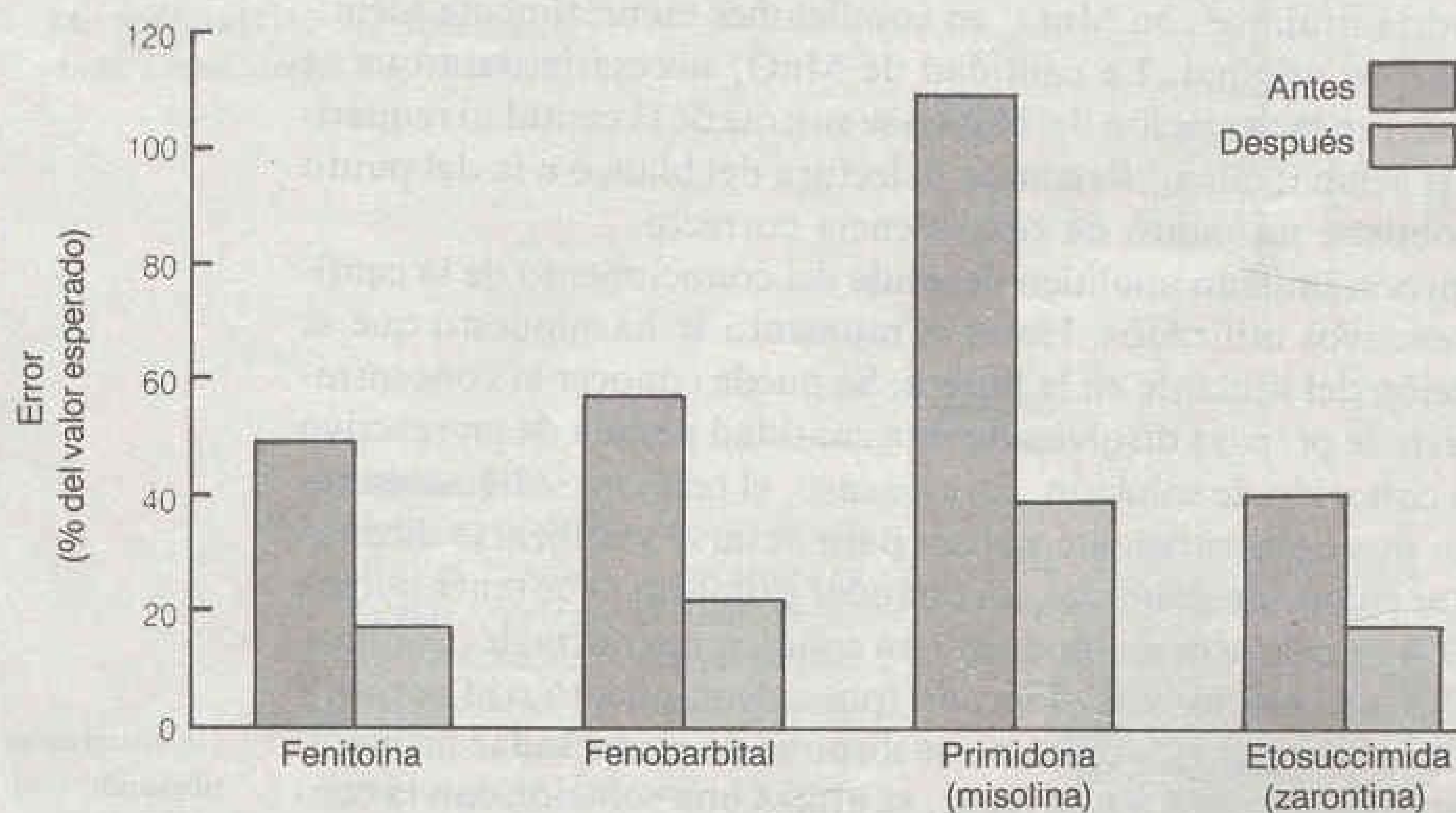
[†] En la Tabla 24-8 se presentan estándares primarios recomendados para muchos elementos.

Recuadro 9-1 SUSTANCIAS ESTÁNDARES DE REFERENCIA

Las mediciones inexactas en el laboratorio pueden significar diagnósticos y tratamientos médicos equivocados, pérdida de tiempo en la construcción, desperdicio de materiales y de energía, rechazo de productos manufacturados y problemas legales por éstos. Para minimizar los errores en las mediciones de laboratorio, el U.S. National Institute of Standards and Technology distribuye más de 1 000 *sustancias estándares de referencia*, como metales, reactivos químicos, caucho, plásticos, materiales para la ingeniería, sustancias radiactivas y patrones clínicos y para el estudio de la contaminación ambiental. Éstas son muestras cuidadosamente analizadas que pueden utilizarse para comprobar la exactitud de los procedimientos analíticos que se emplean en diferentes laboratorios.†

Por ejemplo, en el tratamiento de pacientes epilépticos, los médicos se remiten a las pruebas de laboratorio para asegurarse de que las concentraciones de medicamentos anticonvulsivos en el suero sanguíneo se sitúan en el nivel adecuado. Los niveles bajos no impiden los ataques, y los altos provocan intoxicaciones. Pruebas efectuadas con muestras de sueros idénticos revelaron diferencias exageradamente grandes en los resultados entre distintos laboratorios.‡ Se solicitó al National Institute of Standards and Technology que desarrollara una sustancia de referencia con niveles conocidos de medicamentos antiepilépticos en suero. Esta sustancia de referencia permitiría a diferentes laboratorios detectar y corregir los errores en sus procedimientos de análisis.

Antes de comercializar esta sustancia de referencia, denominada SRM 900, cinco laboratorios analizaron muestras idénticas e informaron resultados afectados por errores relativos de 40 a 110% del resultado esperado. La gráfica siguiente ilustra que después de distribuir el SRM 900, los errores en los análisis se redujeron al nivel de 20 a 40%.



Fármaco	Antes de usar SRM 900: Valor esperado	Antes de usar SRM 900: Intervalo informado	Después de usar SRM 900: Valor esperado	Después de usar SRM 900: Intervalo informado
Fenitoína	23.9	17.9-30.0	16.7	14.1-17.0
Fenobarbital	19.2	14.2-25.0	21.6	20.0-24.4
Primidona	3.0	1.0- 4.3	8.1	6.6- 9.5
Etosuccimida	38.9	33.1-48.0	75.9	70.2-83.7

† Un folleto en el que se describen sustancias estándares de referencia es proporcionado por la Office of Standard Reference Materials, Room B-311, Chemistry Building, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20899.

‡ C. E. Peppinger, J. K. Penny, B. G. White, D. D. Daly y R. Buddington, *Arch. Neurol.*, 33, 351 (1976).

se utiliza un segundo reactivo para titular el *exceso* del primer reactivo. Es conveniente aplicar las titulaciones por retroceso cuando el punto final que se observa en ellas es más nítido que el de las titulaciones directas, o cuando el exceso del primer reactivo es necesario para que ocurra una reacción completa con el analito.

9-2 CÁLCULOS DEL ANÁLISIS TITULOMÉTRICO

En el análisis titulométrico o volumétrico, los cálculos que se efectúan relacionan *los moles de titulante con los moles de analito.* Si se escribe la reacción

$$tT + aA \rightarrow \text{productos} \qquad (9\text{-}2)$$

entonces se requieren t moles de titulante (T) para que reaccionen con a moles de analito (A).

Los moles de titulante agregados son

$$\text{Moles de T} = V_T M_T \qquad (9\text{-}3)$$

donde V_T es el volumen de T y M_T es la molaridad de T en la bureta. Los moles de A que deben estar presentes para reaccionar con estos moles de T son

Cálculos:

$tT + aA \rightarrow$ productos
Moles de T $= V_T m_T$
Moles de A $= (a/t) \cdot$ (moles de T)

$$\text{Moles de A} = \frac{a}{t}\text{(moles de T)} \qquad (9\text{-}4)$$

puesto que a moles de A reaccionan con t moles de T. Por ejemplo, si la reacción fuera $2T + 3A \rightarrow$ productos, entonces se tendría en el punto de equivalencia

$$\text{Moles de A} = \tfrac{3}{2}\text{(moles de T)} \qquad (9\text{-}5)$$

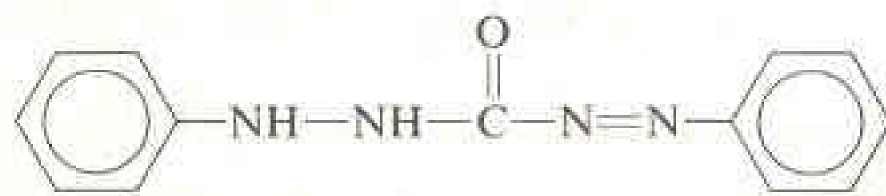
Los siguientes ejemplos ilustran los cálculos del análisis volumétrico para reacciones de precipitación, de oxidorreducción y ácido-base. Los principos de tales cálculos son los mismos para todos los tipos de reacciones.

EJEMPLO: Determinación Titulométrica de Cloruro

El contenido de cloruro del suero sanguíneo, el líquido cefalorraquídeo o la orina puede determinarse por titulación con el ion mercúrico:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2(aq) \qquad (9\text{-}6)$$

Cuando la reacción se completa, en la solución aparece un exceso de iones Hg^{2+}. Ello se detecta con el indicador difenilcarbazona, el cual forma un complejo azul-violeta con el Hg^{2+}:



Difenilcarbazona

Se estandariza nitrato mercúrico titulando una solución con 147.6 mg de NaCl en aproximadamente 25 mL de agua. Se requieren 28.06 mL de la solución de nitrato mercúrico para alcanzar el punto final azul-violeta del indicador. Para titular 2.000 mL de orina, se requieren 22.83 mL de la misma solución de Hg^{2+}. (a) Calcular la molaridad del Hg^{2+} en el titulante y (b) hallar la concentración de Cl^- (mg/mL) en la orina.

(a) Los moles de Cl^- presentes en 147.6 mg de NaCl son

$$\frac{147.6 \times 10^{-3} \text{g NaCl}}{58.443 \text{ g NaCl/mol}} = 2.526 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Según la Reacción 9-6, se requieren dos moles de Cl^- por cada mol de Hg^{2+}. Los moles de Hg^{2+} utilizados en la reacción deben ser

$$\text{Moles de } Hg^{2+} = \tfrac{1}{2}(\text{moles de } Cl^-) = 1.263 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Esta cantidad de moles se encuentra en 28.06 mL, por lo que la molaridad de Hg^{2+} es

$$\text{Molaridad de } Hg^{2+} = \frac{1.263 \times 10^{-3} \text{ mol}}{28.06 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.045\,01 \text{ M}$$

Por cierto, el lector debe poder relacionar las unidades mg, mL y mmol de la misma manera que g, L y mol:

$$\frac{147.6 \text{ mg}}{58.443 \text{ mg/mmol}} = 2.526 \text{ mmol}$$

$$\frac{(\frac{1}{2})(2.526 \text{ mmol})}{28.06 \text{ mL}} = 0.045\,01 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 0.045\,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(b) En la titulación de 2.000 mL de orina, se requieren 22.83 mL de Hg^{2+}. Los moles de Hg^{2+} consumidos son

$$\text{Moles de } Hg^{2+} = (22.83 \times 10^{-3} \text{ L})(0.045\,01 \text{ M}) = 1.028 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Puesto que un mol de Hg^{2+} reacciona con dos moles de Cl^-, el contenido de Cl^- en la muestra de 2.000 mL debe ser

$$\text{Moles de } Cl^- = 2(\text{moles de } Hg^{2+}) = 2.056 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La cantidad de Cl^- en un mililitro es la mitad de este valor, o sea 1.028×10^{-3} mol. Esta cantidad de Cl^- pesa

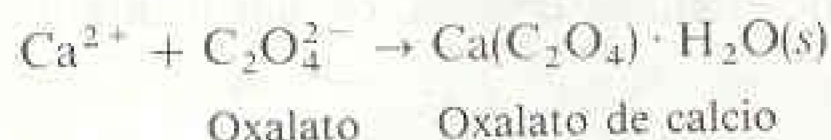
$$(1.028 \times 10^{-3} \text{ mol})(35.453 \text{ g Cl/mol}) = 36.45 \text{ mg}$$

de modo que la concentración de Cl^- es 36.45 mg/mL de orina.

EJEMPLO: Determinación Titulométrica de Calcio

El contenido de calcio en la orina puede determinarse por el siguiente procedimiento:

1. Se precipita el Ca^{2+} como oxalato de calcio en solución alcalina:



$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Ca(C_2O_4) \cdot H_2O(s)$$

Oxalato — Oxalato de calcio

2. Después de lavar el precipitado para eliminar cualquier exceso de oxalato, el sólido se disuelve en ácido.

3. El ácido oxálico disuelto se calienta a 60°C y se titula con una solución estandarizada de permanganato de potasio hasta que se observe el punto final, de color púrpura:

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(Incoloro) (Púrpura) (Incoloro) (Incoloro)

Supóngase que se disuelven 0.356 2 g de $Na_2C_2O_4$ en un volumen total de 250.0 mL. Hallar la molaridad de la solución de permanganato si para titular 10.00 mL de la solución anterior se requieren 48.36 mL de la solución de permanganato.

La concentración de la solución de oxalato es

$$\frac{0.356\,2\text{ g }Na_2C_2O_4/(134.00\text{ g }Na_2C_2O_4/\text{mol})}{0.250\,0\text{ L}} = 0.010\,63\text{ M}$$

En 10.00 mL, los moles de $C_2O_4^{2-}$ son

$$\left(0.010\,63\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(0.010\,0\text{ L}) = 1.063 \times 10^{-4}\text{ mol} = 0.106\,3\text{ mmol}$$

Puesto que para reaccionar con dos moles de MnO_4^- se requieren cinco moles de oxalato, los moles de MnO_4^- que se consumen deben ser

$$\text{Moles de } MnO_4^- = \tfrac{2}{5}\,(\text{moles de } C_2O_4^{2-}) = 0.042\,53\text{ mmol}$$

La concentración de MnO_4^- es

$$\text{Molaridad de } MnO_4^- = \frac{0.042\text{ mmol}}{48.36\text{ mL}} = 8.795 \times 10^{-4}\text{ M}$$

El paso clave en este cálculo es observar que cinco moles de oxalato requieren dos moles de permanganato. Es necesario revisar la respuesta para asegurarse de que la cantidad de moles de MnO_4^- *es menor* que la cantidad de moles de oxalato. Si no es el caso, probablemente se ha utilizado en los cálculos el factor 5/2 en lugar del 2/5.

Supongamos que el calcio contenido en una muestra de 5.00 mL de orina se precipita con un exceso de oxalato, y que dicho exceso se elimina lavando el sólido. Después de que el precipitado se ha disuelto en ácido, se requieren 16.17 mL de la solución de MnO_4^- estándar para titular el oxalato. Hallar la concentración molar de Ca^{2+} en la orina.

En 16.17 mL de MnO_4^- se tienen $(0.016\,17\text{ L})(8.795 \times 10^{-4}\text{ mol/L}) = 1.422 \times 10^{-5}$ mol de MnO_4^-. Esto reacciona con

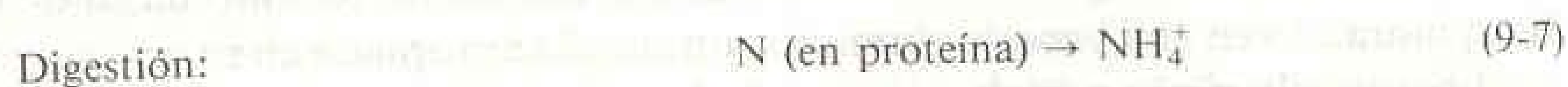
$$\text{Moles de oxalato} = \tfrac{5}{2}\,(\text{moles de } MnO_4^-) = 3.555 \times 10^{-5}\text{ mol}$$

Dado que en el $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ se tiene un ion oxalato por cada ion calcio, deben encontrarse 3.555×10^{-5} mol de Ca^{2+} en 5.00 mL de orina. La concentración de Ca^{2+} es

$$\frac{3.555 \times 10^{-5}\text{ mol}}{5.00 \times 10^{-3}\text{ L}} = 0.007\,11\text{ M}$$

EJEMPLO: Determinación de Nitrógeno por el Método de Kjeldahl

El método de análisis de proteínas más exacto y confiable se basa en la determinación de nitrógeno según Kjeldahl, la cual se aplica a una gran variedad de compuestos orgánicos. Primero, la muestra se digiere químicamente con H_2SO_4 en ebullición y que contiene un catalizador el cual convierte todo el nitrógeno orgánico en NH_4^+. La solución se alcaliniza para convertir el ion amonio en NH_3, que se destila y se absorbe en un *exceso conocido* de HCl acuoso. El exceso de HCl requerido para que reaccione con el NH_3 se titula luego por retroceso con NaOH para determinar cuánto NH_3 se absorbió.


Digestión: $\quad$ N (en proteína) $\rightarrow NH_4^+$ $\quad$ (9-7)

Destilación de NH_3: $\quad NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$ $\quad$ (9-8)

Colección de NH_3 en HCl: $\quad NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ $\quad$ (9-9)

Titulación de HCl que no reaccionó: $\quad H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ $\quad$ (9-10)

Supóngase que una alícuota de 0.500 mL de una solución de proteína se analiza por el procedimiento de Kjeldahl. (**Alícuota** es una palabra elegante para decir *porción*.) Se sabe que la proteína contiene 16.2% (p/p) de nitrógeno (valor típico para las proteínas). El amoniaco liberado se recoge en 10.00 mL de HCl 0.021 40 M y, para la titulación completa del ácido sin reaccionar, se requieren 3.26 mL de NaOH 0.019 8 M. Hallar la concentración de proteína (miligramos de proteína por mililitro) en la solución de partida.

Los moles totales de HCl en el frasco que recoge el NH_3 son

$$(10.00 \text{ mL})(0.021\ 40 \text{ mmol/mL}) = 0.214\ 0 \text{ mmol HCl}$$

El NaOH requerido para la titulación de HCl sin reaccionar es

$$(3.26 \text{ mL})(0.019\ 8 \text{ mmol/mL}) = 0.064\ 6 \text{ mmol NaOH}$$

La diferencia entre los moles de HCl y los de NaOH debe ser igual a la cantidad de moles de NH_3 que participa en la Reacción 9-9:

$$0.214\ 0 \text{ mmol HCl} - 0.064\ 6 \text{ mmol NaOH} = 0.149\ 9 \text{ mmol } NH_3$$

Puesto que un mol de nitrógeno en la proteína produce un mol de NH_3, la muestra de proteína debe contener 0.149 4 mmol de nitrógeno. Esta cantidad de nitrógeno pesa

$$(0.149\ 4 \text{ mmol})\left(14.006\ 7\ \frac{\text{mg N}}{\text{mmol}}\right) = 2.093 \text{ mg nitrógeno}$$

Si la proteína contiene 16.2% (p/p) de nitrógeno, debe haber

$$\frac{2.093 \text{ mg N}}{0.162 \text{ mg N/mg proteína}} = 12.9 \text{ mg proteína}$$

Esto corresponde a

$$\frac{12.9 \text{ mg proteína}}{0.500 \text{ mL}} = 25.8 \text{ mg proteína/mL}$$

9-3 TITULACIONES DE MASA

Ventajas de las titulaciones de masa:

1. Se requieren menores cantidades de reactivos
2. Tienen gran precisión

Una manera alternativa de realizar titulaciones consiste en entregar *masas* conocidas de soluciones en vez de *volúmenes* conocidos. Estas **titulaciones de masa** tienen precisión equivalente o mayor que titulaciones volumétricas comparables y consumen menos reactivo. En estos tiempos en que la eliminación de residuos es un problema crítico, las titulaciones de masa permiten realizar análisis típicos con un décimo del reactivo necesario para llenar una bureta de 50 mL.

Un aparato adecuado para realizar titulaciones de masa en laboratorios escolares es la bureta-jeringa cuya construcción se muestra en la Fig. 9-3. El cuerpo está formado por una jeringa desechable de plástico de 5 mL. El vástago del émbolo se elimina, y en su lugar se inserta al émbolo mismo un tornillo largo de cuerda fina, montado en una base de aluminio con cuerda apropiada en su orificio central. La base de aluminio y la de plástico de la jeringa se unen por medio de un par de tornillos con tuerca.

En la Fig. 9-4 se ilustra el empleo de la bureta-jeringa. Primero se retira el tornillo largo y el montaje de la base. Se utiliza una jeringa mayor para aspirar solución

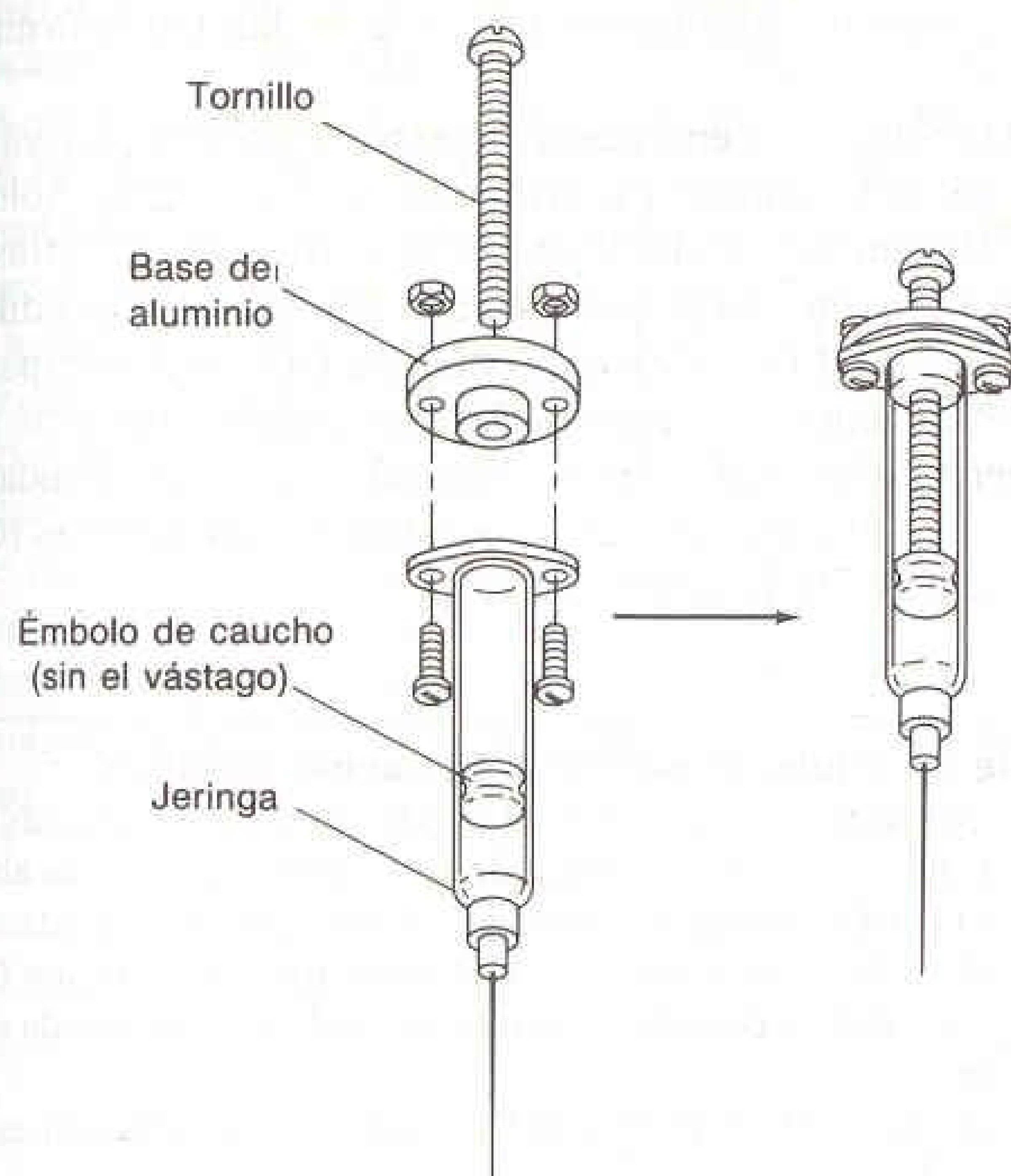


Figura 9-3
Construcción de una bureta-jeringa para titulaciones de masa. Adaptado de D. D. Siemer, S. D. Reeder y M. A. Wade, *J. Chem. Ed.*, **65**, 467 (1988).

Figura 9-4
Empleo de una segunda jeringa para cargar la bureta-jeringa. Tomado de D. D. Siemer, S. D. Reeder y M. A. Wade, *J. Chem. Ed.*, **65**, 467 (1988).

de reactivo y llenar el aparato, con ayuda de un tapón de hule a fin de evitar el paso de aire. La jeringa grande se sustituye por el tornillo y la base. Se invierte la bureta-jeringa y las burbujas de aire se expulsan haciendo avanzar suavemente el tornillo para empujar el émbolo. En una balanza se mide hasta el miligramo más próximo la masa del aparato, para lo cual éste se coloca invertido en un vaso de precipitados o un matraz sobre el platillo de la balanza. La balanza debe tener una ventanilla para impedir que las corrientes de aire en el laboratorio afecten la lectura. Entonces se emplea la bureta-jeringa para vertir titulante a una solución, y se vuelve a pesar para hallar por diferencia la masa de reactivo vertida. Haciendo girar cuidadosamente el tornillo es posible entregar incrementos menores de 5 mg.

Comparemos este método con la titulación ordinaria empleando una bureta de 50 mL. Dicha bureta puede leerse hasta 0.01 mL, lo cual es una precisión de lectura de 0.01 mL/50 = 0.02%. Una gota completa es por lo general 0.05 mL, o sea 0.05/50 = 0.1% del volumen de la bureta. Una persona cuidadosa puede vertir una fracción de gota. La precisión de lectura de la bureta-jeringa es de 1 mg. Si el volumen de la jeringa es de 5 mL, su contenido pesa aproximadamente 5 g. Por tanto, la precisión de lectura de la bureta-jeringa es de 0.001 g/5 g = 0.02%, igual que la de una bureta de 50 mL. Si se es cuidadoso, es posible vertir incrementos de alrededor de 1 mg. De este modo, la bureta-jeringa permite obtener la misma precisión que una bureta de 50 mL, pero empleando un décimo de reactivo.

Las concentraciones de las soluciones empleadas para las titulaciones de masa se expresan de manera conveniente como moles de soluto por kilogramo de *solución*. (Esto no es equivalente a molalidad, que es moles de soluto por kilogramo de *solvente.*) *Una ventaja extra de esta forma de trabajar es que la concentración manejada como mol/kg no cambia al variar la temperatura de la solución.* En contraste, dado que la solución se expande o se contrae con los cambios de temperatura,

La dilatación térmica de las soluciones se considera en la Secc. 2-9.

la molalidad de un reactivo en un día cálido es distinta de la molalidad de la misma solución en un día frío.

Las concentraciones de las soluciones empleadas en experimentos a pequeña escala deben ser similares a las utilizadas en experimentos a gran escala. Sólo los volúmenes o masas totales disminuyen. Con esta práctica se conserva la definición de los puntos finales en los experimentos a pequeña escala. Si los reactivos se diluyeran, los puntos finales serían más difíciles de observar. La jeringa es compatible con la mayoría de los reactivos acuosos. La aguja de acero puede emplearse para HNO_3, H_2SO_4 y $HClO_4$, pero HCl y HBr atacan el metal. Las bases diluidas, la mayoría de los oxidantes (Cap. 16) y la mayoría de los agentes complejantes (Cap. 13) son compatibles con el acero de la aguja.

EJEMPLO: Preparación de un Titulante para una Titulación de Masa

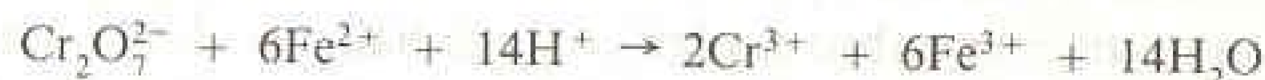
Se requiere una solución de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, para titular una solución problema que contiene ion ferroso, Fe^{2+}. La concentración deseada del $K_2Cr_2O_7$ es de alrededor de 0.03 M. De este modo, se disuelve aproximadamente 0.003 mol en aproximadamente 0.1 L. La cantidad exacta de $K_2Cr_2O_7$ es de 0.893 8 g, y la masa total de solución (agua más $K_2Cr_2O_7$) es de 102.346 g. ¿Cuál es la concentración de esta solución expresada como moles de soluto/kg de solución?

Dado que el peso fórmula del $K_2Cr_2O_7$ es de 294.185 g/mol, la concentración es

$$\text{concentración:} = \frac{\text{mol de reactivo}}{\text{kg de solución}} = \frac{(0.893\ 8\ \text{g})/(294.185\ \text{g/mol})}{0.102\ 346\ \text{kg}} = 0.029\ 69\ \text{mol/kg}$$

EJEMPLO: Una Titulación de Masa

Un sólido de composición conocida que contiene Fe^{2+} se disuelve en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. (En esta solución, el oxígeno atmosférico no oxida con rapidez el Fe^{2+} a Fe^{3+}.) Después, 0.308 5 g de solución se titula con la solución del ejemplo anterior:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 14H_2O$$

Si se requieren 3.622 g de solución de dicromato para alcanzar el punto final (detectado por el cambio de color de un indicador), ¿cuál es el porcentaje en peso del Fe^{2+} en la mezcla problema?

La cantidad de dicromato vertida es

$$(3.622 \times 10^{-3}\ \text{Kg})(0.029\ 69\ \text{mol/kg}) = 0.107\ 5\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}$$

Dado que cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$ reacciona con seis moles de Fe^{2+}, debe haber 6(0.107 5 mmol) = 6.452 mmol de Fe^{2+} presentes, o 0.036 03 g de Fe^{2+} (empleando el peso atómico del Fe). Esto corresponde a un porcentaje en peso de 100 × (0.036 03 g de Fe^{2+}/0.308 5 g de mezcla problema) = 11.68%.

9-4 EJEMPLO DE TITULACIÓN POR PRECIPITACIÓN

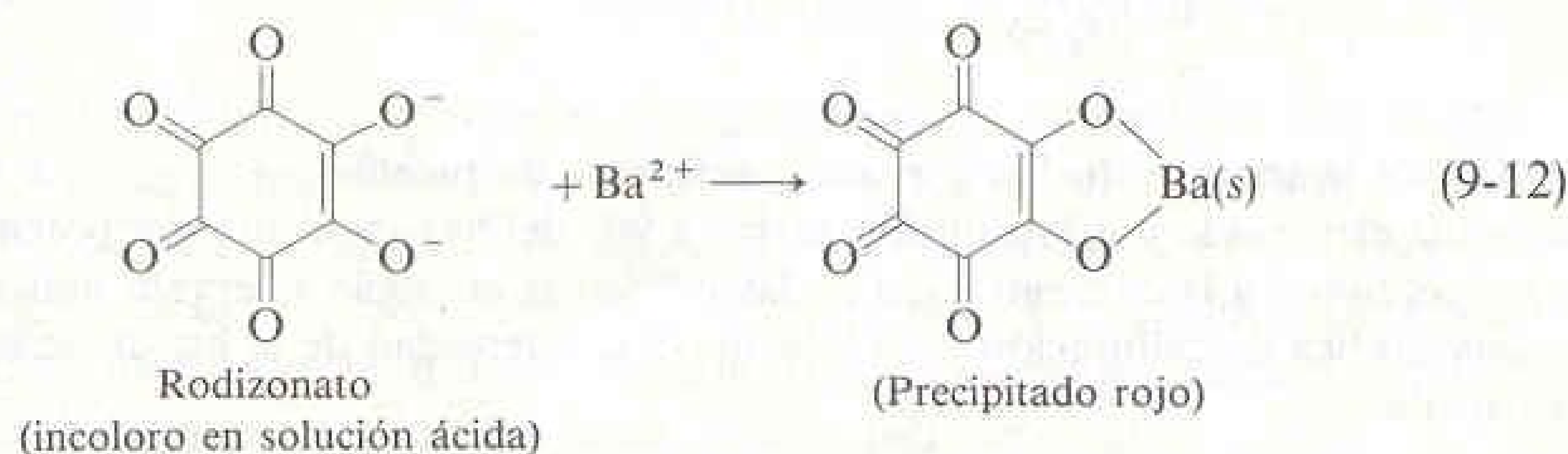
Un método sensible (pero no muy preciso) para la determinación de sulfato consiste en precipitarlo con Ba^{2+}:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4(s) \qquad (9\text{-}11)$$

La mejor forma de detectar el punto final consiste en medir la dispersión de la luz por las partículas del precipitado. Cuando un líquido contiene partículas muy finas que dispersan la luz, se dice que es *turbio* (Recuadro 9-2).

En la precipitación de $BaSO_4$, la **turbidez** o turbieza (dispersión de la luz) aumenta hasta que se alcanza el punto de equivalencia. El cambio brusco en la dispersión luminosa a un valor constante marca el punto final. Puesto que la dispersión luminosa depende mucho del tamaño de las partículas, la reacción debe realizarse de manera muy reproducible para obtener resultados precisos. Se utiliza una mezcla de glicerol y alcohol para estabilizar las partículas e impedir la rápida sedimentación del sólido.

De manera alternativa, el punto final puede detectarse mediante el uso de un indicador que forme un precipitado coloreado con Ba^{2+}. En este procedimiento se añade un exceso de $BaCl_2$ estándar para precipitar todo el sulfato. El indicador de rodizonato disódico se añade para formar un precipitado rojo con Ba^{2+} en exceso:



La *titulación por retroceso* con SO_4^{2-} estándar convierte el precipitado rojo en $BaSO_4$, incoloro. La desaparición del último vestigio de color marca el punto final.

La titulación por retroceso es necesaria debido a que el indicador libre no es estable en las condiciones del experimento.

9-5 FORMA DE UNA CURVA DE TITULACIÓN POR PRECIPITACIÓN

Es útil deducir una curva teórica de titulación para entender lo que ocurre durante las titulaciones por precipitación. La curva de titulación es una gráfica que muestra cómo varía la concentración de uno de los reactivos a medida que se agrega titulante. En vez de representar directamente la variación de concentración, es mejor graficar la función p, definida como

$$pX = -\log_{10} \mathscr{A}_X = -\log [X]\gamma_X \qquad (9\text{-}13)$$

Definición correcta de la función p.

donde $\mathscr{A}_X$ es la actividad de X, [X] es su concentración y γ_X es su coeficiente de actividad. Si se desprecian los coeficientes de actividad, como será lo usual en este libro, se puede considerar que la función p está dada por

$$pX \approx -\log [X] \qquad (9\text{-}14)$$

Definición de la función p para uso práctico.

Considérese la titulación de 25.00 mL de I^- 0.100 0 M con Ag^+ 0.050 000 M:

$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI(s) \qquad (9\text{-}15)$$

y supóngase que se vigila el cambio en la concentración de Ag^+ con un electrodo. La Reacción 9-15 es la inversa de la disolución de AgI(*s*), cuyo producto de solubilidad es muy pequeño:

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_{ps} = [Ag^+][I^-] = 8.3 \times 10^{-17} \qquad (9\text{-}16)$$

Recuadro 9-2 TURBIDIMETRÍA Y NEFELOMETRÍA

Una suspensión de partículas dispersa la luz y se dice que es *turbia*. En la **turbidimetría**, la suspensión se coloca en la celda o cubeta de un espectrofotómetro y la "absorbancia" se mide con un espectrofotómetro ordinario.[†] La luz no es realmente absorbida por la solución, sino que se dispersa en todas direcciones y no llega al detector.

La absorción aparente suele obedecer a una ecuación análoga a la ley de Beer en algún intervalo limitado de concentraciones:

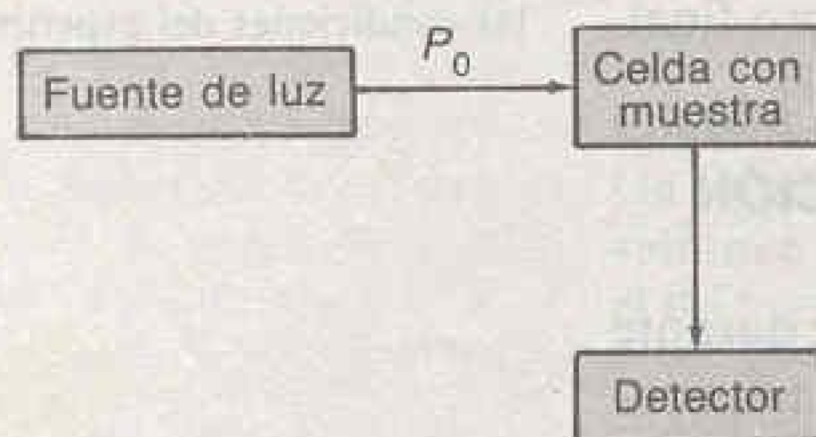
$$\text{``}A\text{''} = \log_{10}\frac{P_0}{P} = kbc$$

donde "A" es la absorbancia aparente, P_0 es la potencia radiante del haz de luz incidente, P es la potencia del haz de luz emergente, k es una constante, b es la longitud del trayecto óptico y c es la "concentración" del precipitado. El valor de k se determina empíricamente con una serie de patrones. La ecuación anterior puede transformarse en

$$\text{``}T\text{''} = \frac{P}{P_0} = e^{-\tau b}$$

donde "T" es la "transmitancia" de la solución turbia y τ es el **coeficiente de turbidez.**

En la **nefelometría**, se mide la luz dispersada por la solución turbia a 90° del haz incidente. La potencia de la luz dispersada suele ser proporcional a la concentración de las partículas en algún intervalo limitado de concentraciones. Se utiliza una gráfica de calibración para relacionar la intensidad de la luz dispersada con la concentración de las partículas.



(a) Diagrama de un nefelómetro.

(b) Nefelómetro digital Monitek. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

En turbidimetría, se mide la *fracción* de la luz dispersada (la "transmitancia"). Ésta es independiente de la intensidad de la fuente luminosa. En nefelometría, lo que se mide es la *intensidad absoluta* de la luz dispersada. Aun cuando la fracción de luz dispersada sea constante, la intensidad observada de la luz dispersa aumenta con la intensidad de la fuente. Así, la sensibilidad de la nefelometría puede incrementarse aumentando la potencia de la fuente luminosa, o bien mediante el uso de un detector más sensible. Por ser más sensible que la turbidimetría, la nefelometría es más útil cuando la concentración del analito es muy baja.

Las titulaciones turbidimétricas y nefelométricas son menos precisas que otras debido a que la detección del punto final depende del tamaño de las partículas, que no es muy reproducible. Sin embargo, la sensibilidad es excelente; el sulfato puede determinarse en el orden de partes por millón.

[†] En este libro se utilizarán ocasionalmente los conceptos básicos de la espectroscopía, incluyendo la ley de Beer, antes de su presentación formal en el Cap. 19. Se supondrá que la mayoría de los lectores están familiarizados con el tema. Si el lector no lo está, en las Seccs. 19-1 y 19-2 se dan bases suficientes para comprender todo lo que aquí se requiere de espectroscopía antes del Cap. 19.

Puesto que la constante de equilibrio para la reacción de titulación (Reacción 9-15) es grande ($K = 1/K_{ps} = 1.2 \times 10^{16}$), la posición del equilibrio está muy desplazada hacia la derecha. Es razonable decir que cada alícuota de Ag^+ reacciona completamente con I^-, dejando una cantidad muy pequeña de Ag^+ en la solución. En el punto de equivalencia se observará un incremento repentino en la concentración de Ag^+, puesto que todo el I^- se ha consumido y se añade ahora Ag^+ directamente a la solución.

¿Qué volumen de la solución de Ag^+ se requiere para alcanzar el punto de equivalencia? Para calcular este volumen, que se denominará V_e (volumen de titulante en el punto de equivalencia), se debe observar primero que se requiere un mol de Ag^+ por cada mol de I^-.

V_e = volumen de titulante en el punto de equivalencia.

$$\text{mol } I^- = \text{mol } Ag^+$$

$$(0.025\,00 \text{ L})(0.100\,0 \text{ mol } I^-/\text{L}) = (V_e)(0.050\,00 \text{ mol } Ag^+/\text{L}) \qquad (9\text{-}17)$$

$$V_e = 0.050\,00 \text{ L} = 50.00 \text{ mL}$$

Una forma sencilla de hallar V_e en este ejemplo consiste en observar que la concentración de Ag^+ es la mitad de la de I^-. Por lo tanto, el volumen requerido de Ag^+ es el doble del de I^-, y para 25.00 mL de I^- se requerirán 50.00 mL de Ag^+.

La curva o gráfica de titulación presenta tres regiones. Los cálculos dependen de si se considera un punto de la titulación anterior o posterior (o igual) al punto de equivalencia. Aquí se considerará cada región por separado.

Antes del Punto de Equivalencia

Considérese el punto en que el volumen de Ag^+ agregado es 10.00 mL. Puesto que en este punto la cantidad en moles de I^- es mayor que la de Ag^+, virtualmente todo el Ag^+ se consume para formar $AgI(s)$. Se desea conocer la muy pequeña concentración de Ag^+ que permanece en solución después de la reacción con I^-. Una forma de lograrlo consiste en imaginar que la Reacción 9-15 se ha efectuado completamente y que algo de AgI se redisolvió (Reacción 9-16). La solubilidad de Ag^+ estará determinada por la concentración de I^- libre que permanece en la solución:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} \qquad (9\text{-}18)$$

Cuando $V < V_e$, la concentración de I^- que no ha reaccionado controla la solubilidad de AgI.

La presencia de I^- se debe casi exclusivamente al yoduro que no precipitó con la plata contenida en los 10.00 mL agregados. En contraste, es despreciable el procedente de la disolución del $AgI(s)$.

La forma de evaluar la concentración de I^- sin precipitar es como sigue. La cantidad (en moles) de I^- que permanece en solución es

$$\text{Moles de } I^- = \text{moles iniciales de } I^- - \text{moles de } Ag^+ \text{ agregadas}$$

$$= (0.025\,00 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.010\,00 \text{ L})(0.050\,00 \text{ mol/L})$$

$$= 0.002\,000 \text{ mol } I^- \qquad (9\text{-}19)$$

Dado que el volumen es 0.035 00 L (25.00 mL + 10.00 mL), la concentración es

$$[I^-] = \frac{0.002\,000 \text{ mol } I^-}{0.035\,00 \text{ L}} = 0.057\,14 \text{ M} \qquad (9\text{-}20)$$

La concentración de Ag^+ en equilibrio con esta cantidad de I^- está dada por

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.057\,14} = 1.4_5 \times 10^{-15} \text{ M} \qquad (9\text{-}21)$$

La función p que se busca es

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = 14.84 \qquad (9\text{-}22)$$

$\log(1.4_5 \times 10^{-15}) = 14.84$

Dos cifras significativas — Dos dígitos en la mantisa

Vale la pena hacer notar dos detalles. Primero, se despreciaron los coeficientes de actividad en los cálculos. Un cálculo más riguroso incluiría los coeficientes de actividad en las ecuaciones 9-21 y 9-22. Segundo, se tienen dos cifras significativas en la concentración de Ag^+, puesto que hay dos cifras significativas en el valor de K_{ps}. Las dos cifras en $[Ag^+]$ se traducen como dos cifras en la *mantisa* de la función p. Por consiguiente, la forma correcta de escribir el valor de esta función es 14.84.

Si es necesario, el tema de las cifras significativas puede repasarse en la Secc. 3-1.

El cálculo paso a paso que se acaba de presentar es un procedimiento seguro pero tedioso para evaluar la concentración de I^- en este punto de la titulación. Ahora se examinará un procedimiento más directo que vale la pena aprender. Para ello es necesario recordar que V_e = 50.00 mL. Cuando se han agregado 10.00 mL de Ag^+, la titulación se ha realizado en una quinta parte, puesto que se han agregado 10.00 mL de los 50.00 mL que se requieren para que la reacción sea completa. Por lo tanto, cuatro quintos del I^- permanecen sin reaccionar. Si no hubiera dilución, la concentración de I^- sería cuatro quintos de su valor de partida. Sin embargo, el volumen inicial de 25.00 mL se incrementó hasta 35.00 mL. Si no se hubiera consumido I^-, la concentración sería igual al valor de partida multiplicado por (25.00/35.00). Teniendo en cuenta tanto el efecto de la reacción como el de la dilución, se puede escribir

Vale la pena utilizar esta forma de cálculo inmediato.

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{4.000}{5.000}\right)}_{\text{Fracción remanente}} \underbrace{(0.100\,0 \text{ M})}_{\text{Concentración original}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen original de } I^-}{25.00}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{35.00}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0.057\,14 \text{ M} \qquad (9.23)$$

Este resultado es igual al que se obtuvo con la ecuación 20.

Sólo para abundar en este procedimiento, se calcula pAg^+ cuando V_{Ag^+} = 49.00 mL. (V_{Ag^+} es el volumen de Ag^+ agregado con la bureta.) Puesto que V_e = 50.00 mL, la fracción de I^- que reaccionó es 49.00/50.00 mL, y la fracción que permanece es 1.00/50.00. El volumen total es 25.00 + 49.00 = 74.00 mL.

$$[I^-] = \left(\frac{1.00}{50.00}\right)(0.100\,0 \text{ M})\left(\frac{25.00}{74.00}\right) = 6.76 \times 10^{-4} \text{ M} \qquad (9\text{-}24)$$

$$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = 1.2_3 \times 10^{-13} \text{ M} \qquad (9\text{-}25)$$

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = 12.91 \qquad (9\text{-}26)$$

El valor pAg^+ = 12.91 muestra que la concentración de Ag^+ es despreciable respecto a la de I^- que no reaccionó. Esto sigue siendo cierto aun cuando la titulación se ha completado en un 98%.

En el Punto de Equivalencia

En este punto se ha agregado Ag^+ exactamente suficiente para que reaccione con todo el I^-. Es posible imaginar que todo el AgI precipita y que algo de él se redisuel-

ve para dar concentraciones iguales de Ag^+ e I^-. Es muy sencillo obtener el valor de pAg^+:

$$[Ag^+][I^-] = K_{ps}$$

$$(x)(x) = 8.3 \times 10^{-17} \quad \Rightarrow \quad x = 9.1 \times 10^{-9} \qquad (9\text{-}27)$$

$$pAg^+ = -\log x = 8.04 \qquad (9\text{-}28)$$

Cuando $V = V_e$, la concentración de Ag^+ es determinada por la solubilidad del AgI puro.

Este valor de pAg^+ es independiente de la concentración o los volúmenes de partida.

Después del Punto de Equivalencia

Ahora la concentración de Ag^+ depende casi exclusivamente de la cantidad de Ag^+ agregada después del punto de equivalencia. Virtualmente todo el Ag^+ agregado antes del punto de equivalencia ha precipitado como AgI. Supóngase que V_{Ag^+} = 52.00 mL. La cantidad agregada después del punto de equivalencia es 2.00 mL. El cálculo se efectúa como sigue:

$$\text{mol } Ag^+ = (0.002\,00 \text{ L})(0.050\,00 \text{ mol } Ag^+/\text{L}) = 0.000\,100 \text{ mol} \qquad (9\text{-}29)$$

$$[Ag^+] = (0.000\,100 \text{ mol})/(\underbrace{0.077\,00 \text{ L}}_{\text{Volumen total} = 77.00 \text{ mL}}) = 1.30 \times 10^{-3}\text{M} \qquad (9\text{-}30)$$

$$pAg^+ = 2.89 \qquad (9\text{-}31)$$

Cuando $V > V_e$, la concentración de Ag^+ es determinada por el exceso de Ag^+ agregado con la bureta.

Se podría justificar el uso de tres cifras significativas para la mantisa de pAg^+, puesto que ahora se tienen tres cifras significativas en el valor de $[Ag^+]$. Para ser congruentes con los resultados anteriores, sólo se conservarán dos cifras. *Por motivos de congruencia, todos los valores de funciones* p en este texto se expresarán generalmente con dos cifras decimales.

Un cálculo un tanto expedito puede ahorrar tiempo. La concentración de Ag^+ en la bureta es 0.050 00 M, y 2.00 mL de esta solución se diluyen a (25.00 + 52.00) = 77.00 mL. Por lo tanto, $[Ag^+]$ está dada por

$$[Ag^+] = \underbrace{(0.050\,00 \text{ M})}_{\substack{\text{Concentración} \\ \text{original de} \\ Ag^+}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen de } Ag^+ \text{ en exceso}}{2.00}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{77.00}}\right)}_{\substack{\text{Factor de} \\ \text{dilución}}} = 1.30 \times 10^{-3}\text{M} \qquad (9\text{-}32)$$

Éste es el cálculo inmediato o rápido.

Forma de la Curva de Titulación

En la Fig. 9-5 se presenta la curva de titulación completa y también se ilustra el efecto de las concentraciones de los reactivos sobre la titulación. El punto de equilibrio es el punto de mayor magnitud de la pendiente (negativa en este caso) y por tanto es un punto de inflexión:

$$\text{Pendiente máxima: } \frac{dy}{dx} \text{ alcanza su máximo valor}$$

$$\text{Punto de inflexión: } \frac{d^2y}{dx^2} = 0$$

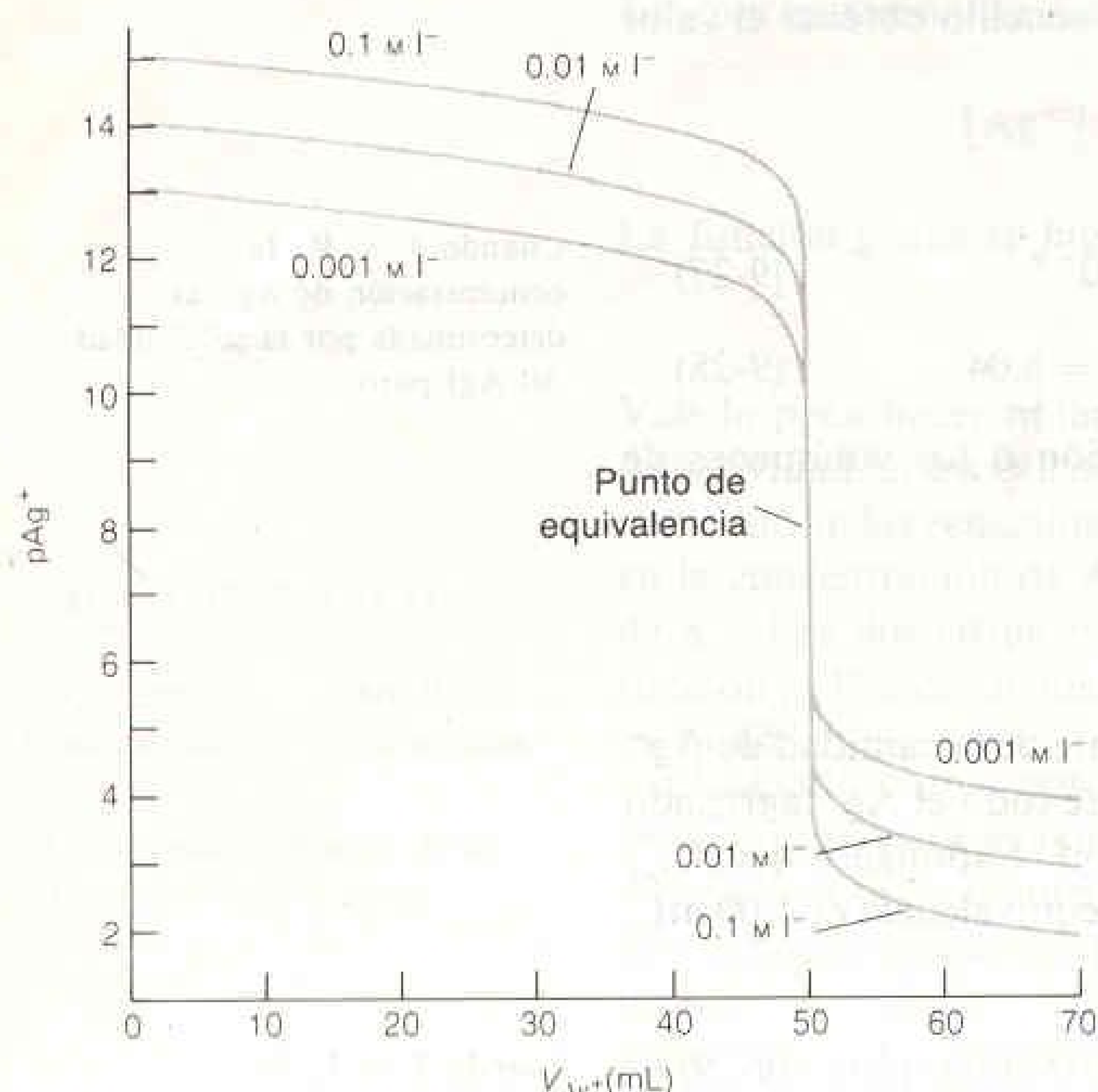


Figura 9-5
Curvas de titulación que muestran el efecto de la concentración.
CURVA EXTERNA: Titulación de 25.00 mL de I^- 0.100 0 M con Ag^+ 0.0500 M.
CURVA INTERMEDIA: Titulación de 25.00 mL de I^- 0.010 00 M con Ag^+ 0.005 000 M.
CURVA INTERNA: Titulación de 25.00 mL de I^- 0.001 000 M con Ag^+ 0.000 500 0 m.

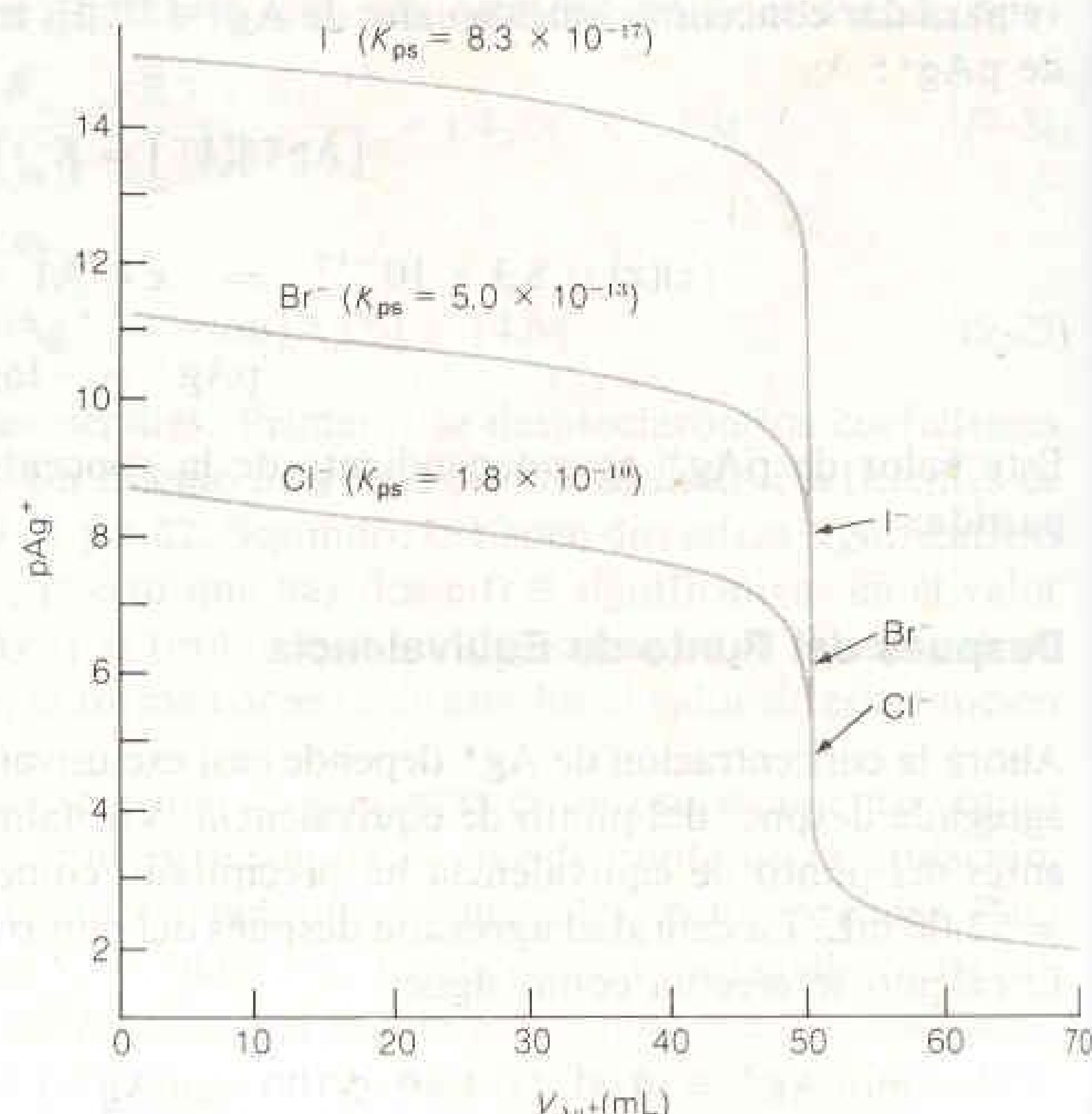


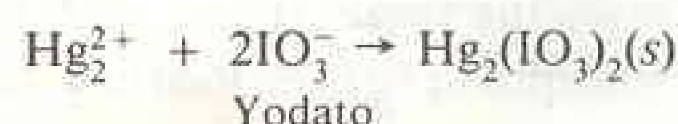
Figura 9-6
Curvas de titulación que muestran el efecto de K_{ps}. Cada curva se calcula para 25.00 mL de un haluro 0.100 0 M titulado con Ag^+ 0.050 00 M. Las flechas indican los puntos de equivalencia.

Una titulación *complejométrica* implica la formación de un complejo entre el titulante y el analito.

En el punto de equivalencia, la curva de titulación de los precipitados menos solubles es la más *inclinada*.

En las titulaciones en que la estequiometría de los reactivos es 1:1, el punto de equivalencia es el de máxima pendiente en la curva de titulación. Esto también vale para las titulaciones ácido-base, complejométricas (o complejimétricas) y redox. Para estequiometrías diferentes de 1:1, como en la reacción $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$, la curva no es simétrica en la vecindad del punto de equivalencia. Tal punto no se sitúa en el centro de la parte más inclinada de la curva, y no es un punto de inflexión. En la práctica, las curvas de titulación son suficientemente inclinadas para que el punto de mayor pendiente casi siempre pueda considerarse una buena estimación del punto de equivalencia, independientemente de la estequiometría. En la Fig. 9-6 se ilustra la influencia de la magnitud de K_{ps} en la titulación de los iones haluro. Se ve claramente que el producto menos soluble, AgI, tiene la mayor pendiente en el punto de equivalencia. Sin embargo, aun en el caso del AgCl, la curva es suficientemente inclinada para poder localizar el punto de equivalencia con muy poco error. Cuanto más grande sea la constante de equilibrio para cualquier reacción de titulación, tanto más acentuado será el cambio de concentración *en la vecindad del punto de equivalencia.*

EJEMPLO: Cálculo de Concentraciones Durante una Titulación por Precipitación
Una solución que contiene 25.00 mL de $Hg_2(NO_3)_2$ 0.041 32 M se titula con KIO_3 0.057 89 M.



$$Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Hg_2(IO_3)_2(s)$$
Yodato

El producto de solubilidad del $Hg_2(IO_3)_2$ es 1.3×10^{-18}. Calcular la concentración del ion Hg_2^{2+} en la solución (a) después de la adición de 34.00 mL de KIO_3, (b) después de añadir 36.00 mL de KIO_3 y (c) en el punto de equivalencia.

En esta reacción se requieren dos moles de IO_3^- por mol de Hg_2^{2+}. El volumen de yodato necesario para alcanzar el punto de equivalencia se halla como sigue:

$$\text{Moles de } IO_3^- = 2(\text{moles de } Hg_2^{2+})$$

{ Obsérvese en cuál lado de la ecuación está el 2

$$(V_e)(0.057\,89 \text{ M}) = 2(25.00 \text{ mL})(0.041\,32 \text{ M}) \Rightarrow V_e = 35.69 \text{ mL}$$

(a) Cuando $V = 34.00$ mL, la precipitación de Hg_2^{2+} no es todavía completa.

$$[Hg_2^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{35.69 - 34.00}{35.69}\right)}_{\text{Fracción remanente}} \underbrace{(0.041\,32)}_{\text{Concentración original de } Hg_2^{2+}} \underbrace{\left(\frac{25.00}{25.00 + 34.00}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 8.29 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(25.00: Volumen original de Hg_2^{2+}; 25.00 + 34.00: Volumen total de solución)

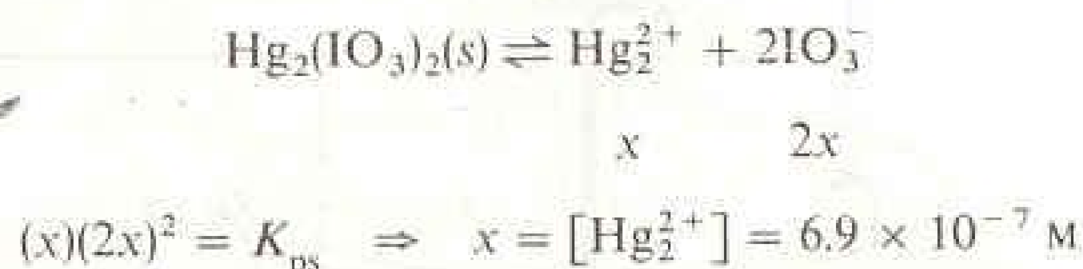
(b) Cuando $V = 36.00$ mL, la precipitación es completa. El punto de equivalencia se ha *rebasado* en $(36.00 - 35.69) = 0.31$ mL. La concentración de IO_3^- en exceso en la solución es

$$[IO_3^-] = \underbrace{(0.057\,89)}_{\text{Concentración original de } IO_3^-} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen de } IO_3^-}{0.31}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{25.00 + 36.00}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración de Hg_2^{2+} en equilibrio con $Hg_2(IO_3)_2$ y esta cantidad de IO_3^- es

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[IO_3^-]^2} = \frac{1.3 \times 10^{-18}}{(2.9 \times 10^{-4})^2} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ M}$$

(c) En el punto de equivalencia, se ha agregado IO_3^- apenas suficiente para reaccionar con todo el Hg_2^{2+}. Se puede escribir



$$Hg_2(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2IO_3^-$$
$$x \qquad 2x$$

$$(x)(2x)^2 = K_{ps} \Rightarrow x = [Hg_2^{2+}] = 6.9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

9-6 TITULACIÓN DE UNA MEZCLA

Si se titula (o valora) una mezcla de dos iones susceptibles de precipitarse, el precipitado menos soluble es el que se forma primero. Si los dos productos de solubilidad son suficientemente distintos, la primera precipitación será casi completa antes de que empiece la segunda.

Cuando se titula una mezcla y la estequiometría de los diferentes precipitados posibles es la misma, aparece primero el precipitado del producto con el *menor* K_{ps}.

Considérese la titulación con $AgNO_3$ de una solución que contiene KI y KCl. Puesto que $K_{ps}(AgI) \ll K_{ps}(AgCl)$, el primer ion Ag^+ agregado precipitará como AgI. Una nueva adición de Ag^+ seguirá precipitando I^- sin tener efecto sobre Cl^-. Cuando la precipitación de I^- es casi completa, la concentración de Ag^+ aumenta de manera abrupta. Luego, cuando la concentración de Ag^+ es suficientemente

La precipitación de I^- y Cl^- con Ag^+ produce dos cambios bruscos distintos en la curva de titulación. El primero corresponde a la reacción de I^-, y el segundo, a la de Cl^-.

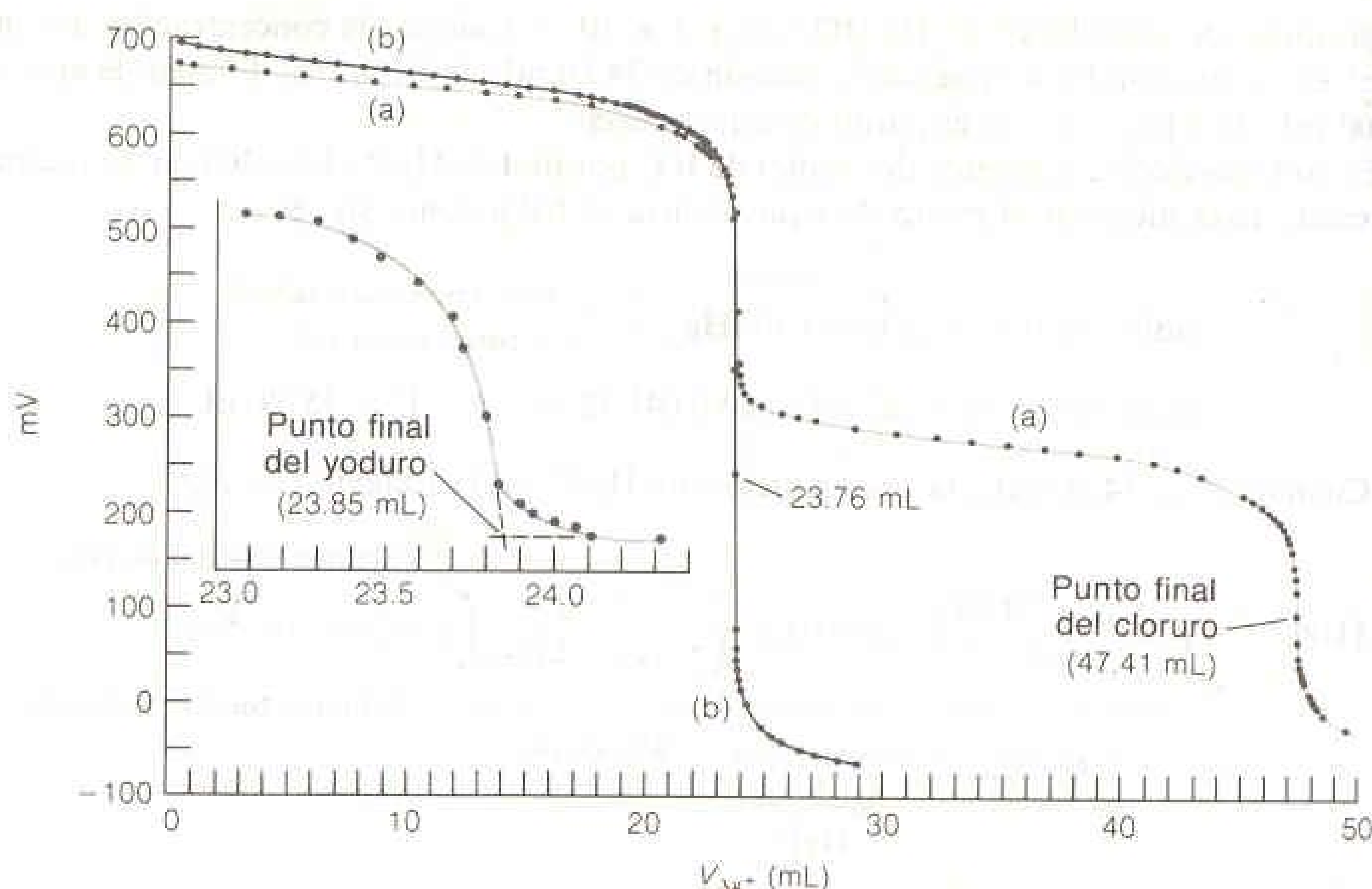


Figura 9-7
Curvas experimentales de titulación. (a) Curva de titulación de 40.0 mL de KI 0.050 2 M y KCl 0.050 0 M titulados con $AgNO_3$ 0.084 5 M. El recuadro es una ampliación de la región situada en la vecindad del primer punto de equivalencia. (b) Curva de titulación de 20.0 mL de I^- 0.100 4 M, titulado con Ag^+ 0.084 5 M.

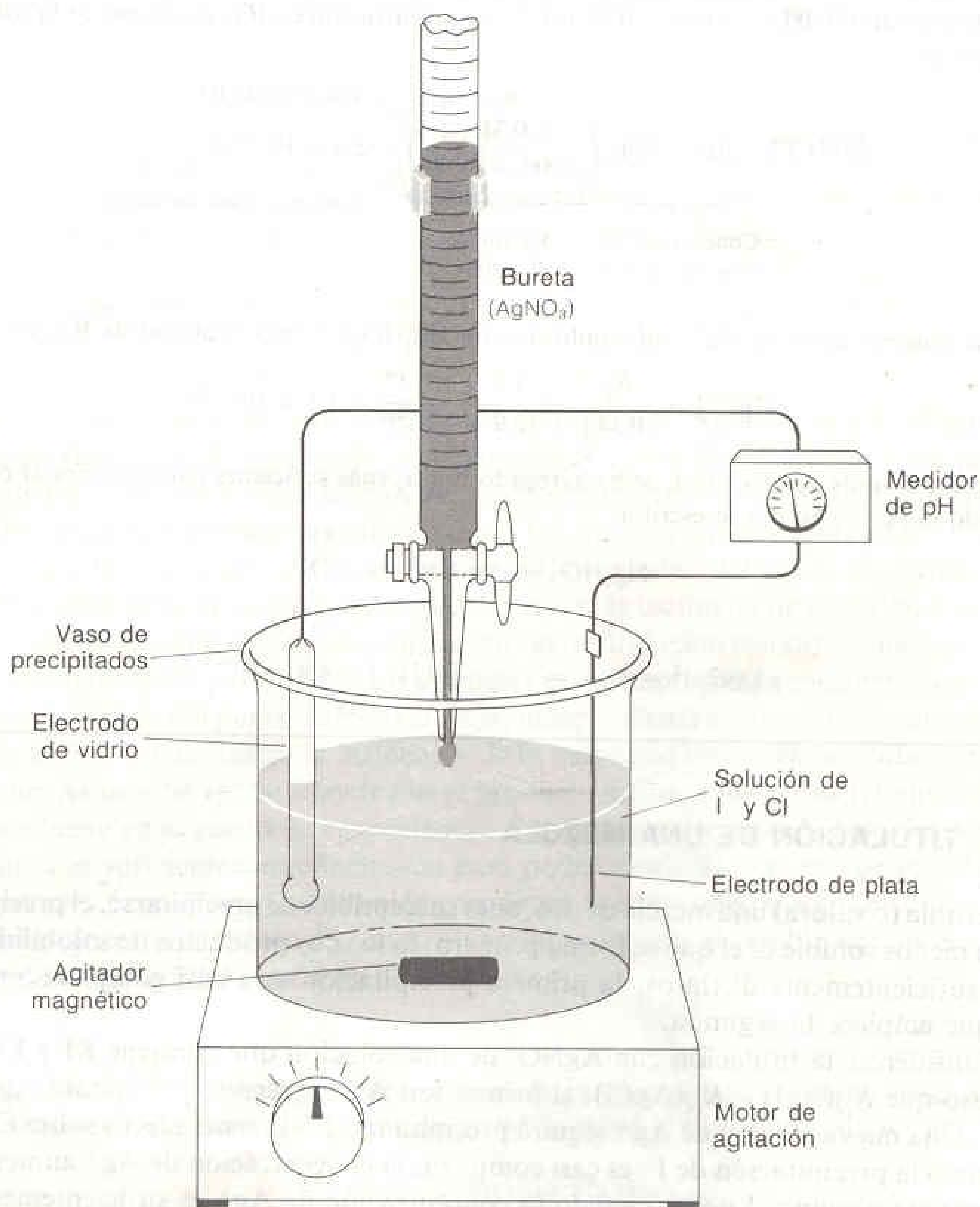


Figura 9-8
Equipo para obtener las curvas de titulación de la Fig. 9-7. El electrodo de plata responde a los cambios en la concentración de Ag^+, y el electrodo de vidrio proporciona un potencial de referencia constante en este experimento. La diferencia de potencial medida cambia en aproximadamente 59 mV por cada orden de magnitud en la variación de $[Ag^+]$. Todas las soluciones, incluyendo la de $AgNO_3$, se mantuvieron a pH 2.0 mediante un tampón de sulfato 0.010 M preparado con H_2SO_4 y KOH.

grande, el AgCl empieza a precipitar y de nuevo $[Ag^+]$ varía muy poco. Por último, cuando el Cl^- se ha consumido, ocurre un cambio importante en $[Ag^+]$. Cualitativamente, se espera observar dos cambios bruscos en la curva de titulación. El primero corresponde al punto de equivalencia del AgI, y el segundo, al del AgCl.

En la Fig. 9-7 se presenta una curva experimental para esta titulación. El equipo utilizado para obtener dicha curva se muestra en la Fig. 9-8, y la teoría de la medición de la concentración de Ag^+ se expone en el Cap. 15.

El punto final para el I^- se toma como la intersección de las prolongaciones de la curva casi vertical y de la porción casi horizontal, como se muestra en el recuadro de la Fig. 9-7. El motivo por el que se emplea esta intersección es que la precipitación del I^- no es totalmente completa cuando el Cl^- empieza a precipitar. Por lo tanto, el fin de la parte escarpada o salto (la intersección) es una mejor aproximación del punto de equivalencia que el punto medio de dicha parte. El punto final del Cl^- se toma como punto medio de la segunda porción escarpada, en 47.41 mL. La cantidad (en moles) de Cl^- en la muestra corresponde a la cantidad en moles de Ag^+ vertida entre el primer y el segundo puntos finales. Esto es, se requieren 23.85 mL de Ag^+ para precipitar el I^-, y (47.41 − 23.85) mL para precipitar el Cl^-.

Antes de que el Cl^- precipite, los cálculos para la precipitación de AgI son los mismos que en la Secc. 9-5.

Comparando las curvas de titulación de I^-/Cl^- y de I^- puro en la Fig. 9-7, se observa que el punto final para el yoduro se excede en 0.138% en la titulación de I^-/Cl^-. Se espera el primer punto final a 23.76 mL pero se observa a 23.85. Dos factores contribuyen a este valor alto. Uno es el error experimental, siempre presente, y que bien puede ser positivo o negativo. Sin embargo, en algunas titulaciones, en especial las de Br^-/Cl^-, se ha encontrado que el punto final se excede sistemáticamente en 0 a 3%, dependiendo de las condiciones. Ello se ha atribuido a una leve **coprecipitación** de AgCl con AgBr. Aunque no se haya rebasado el producto de solubilidad del AgCl, una pequeña cantidad de Cl^- precipita junto con el Br^- y consume una cantidad equivalente de Ag^+. Se ha encontrado que una alta concentración de algún anión, como nitrato, reduce la coprecipitación al mínimo.

El segundo punto final en la Fig. 9-7 corresponde a la precipitación completa de los dos haluros. Se observa al valor esperado de V_{Ag^+}. La concentración de Cl^-, que se obtiene a partir de la *diferencia* entre los dos puntos finales, será ligeramente baja en la Fig. 9-7, debido a que el primer punto de equivalencia es ligeramente alto.

9-7 DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Tres técnicas son las que se emplean habitualmente para detectar el punto final en las titulaciones por precipitación:

1. Métodos potenciométricos en los que se usan electrodos, como en la Fig. 9-5 (estas técnicas se consideran en el Cap. 15).
2. Métodos con indicadores, que se estudian en esta sección.
3. Métodos de dispersión de la luz, como la turbidimetría y la nefelometría, que se describen en el Recuadro 9-2.

En lo que resta de esta sección se consideran tres tipos de métodos con indicadores, aplicados a la titulación de Cl^- con Ag^+. Las titulaciones con Ag^+ se denominan **titulaciones argentométricas.** Los tres métodos con indicador son

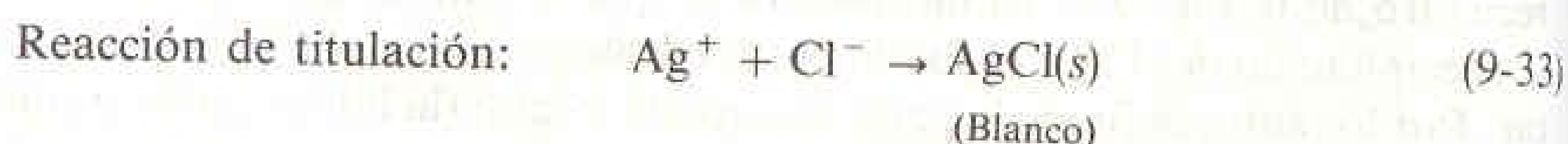
1. **Titulación de Mohr**, basada en la formación de un precipitado coloreado en el punto final.

2. **Titulación de Volhard,** basada en la formación de un complejo soluble coloreado en el punto final.
3. **Titulación de Fajans,** basada en la adsorción en el precipitado de un indicador coloreado en el punto final.

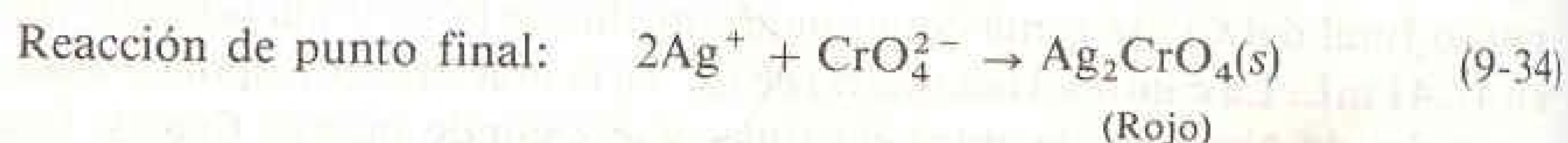
R. J. Stolzberg, *J. Chem. Ed.*, **65**, 621 (1988) describe una interesante demostración de la titulación de Mohr que puede realizarse en el aula.

Titulación de Mohr

En la titulación de Mohr, se titula Cl^- con Ag^+ en presencia de CrO_4^{2-} (cromato, disuelto en la forma de Na_2CrO_4).



$$\text{Reacción de titulación:} \quad Ag^+ + Cl^- \rightarrow \underset{\text{(Blanco)}}{AgCl(s)} \qquad (9\text{-}33)$$



$$\text{Reacción de punto final:} \quad 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow \underset{\text{(Rojo)}}{Ag_2CrO_4(s)} \qquad (9\text{-}34)$$

El AgCl precipita antes que el Ag_2CrO_4. El AgCl es blanco, el CrO_4^{2-} disuelto es amarillo, y el Ag_2CrO_4 es rojo. El punto final de la formación de AgCl es indicado por la primera aparición de Ag_2CrO_4. Es necesario ejercer un control razonable de la concentración de CrO_4^{2-} y del pH, para que la precipitación del Ag_2CrO_4 ocurra en el momento deseado de la titulación.

El error de titulación se debe a que se requiere un exceso de Ag^+ para que se forme una cantidad detectable de precipitado rojo.

Puesto que es necesaria cierta cantidad de Ag_2CrO_4 en exceso para la detección visual del punto final, el color no se percibe sino hasta después del punto de equivalencia teórico. Este error de titulación puede corregirse de dos maneras. Una es el uso de la titulación de un blanco exento de cloruro. El volumen de Ag^+ necesario para formar el color rojo perceptible se resta entonces de V_{Ag^+} en la titulación del Cl^-. En la otra, el $AgNO_3$ puede estandarizarse por el método de Mohr titulando una solución estándar de NaCl en condiciones similares a las de la titulación del analito problema. El método de Mohr se aplica satisfactoriamente para titular Cl^-, Br^- y CN^-, pero no funciona para I^- o SCN^- (tiocianato).

Titulación de Volhard

La titulación de Volhard es realmente un procedimiento para la titulación de Ag^+. Para determinar Cl^- se requiere efectuar una titulación por retroceso. Primero se precipita el Cl^- con un exceso conocido de una solución estándar de $AgNO_3$.

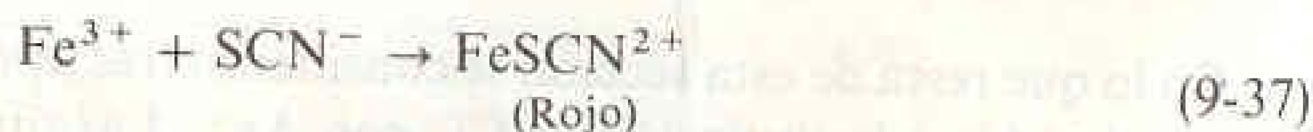
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s) \qquad (9\text{-}35)$$

Puesto que el método de Volhard es una titulación de Ag^+, puede adaptarse para la determinación de cualquier anión que forme una sal de plata insoluble.

Se separa el AgCl, y el exceso de Ag^+ se titula con una solución estándar de KSCN en presencia del ion Fe^{3+}.

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s) \qquad (9\text{-}36)$$

Cuando se ha consumido todo el ion Ag^+, el SCN^- reacciona con Fe^{3+} para formar un complejo rojo



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \underset{\text{(Rojo)}}{FeSCN^{2+}} \qquad (9\text{-}37)$$

La aparición del color rojo indica el punto final. Al conocer la cantidad de SCN^- que fue necesaria para la titulación por retroceso, se puede saber qué cantidad

de Ag^+ quedó sin reaccionar después de la reacción con Cl^-. Puesto que se conoce la cantidad total de Ag^+, puede calcularse la cantidad de éste consumida por el Cl^-.

En la determinación de Cl^- por el método de Volhard, el color en el punto final se desvanece lentamente debido a que el AgCl es más soluble que el AgSCN. Para evitar que esto ocurra, comúnmente se utilizan dos técnicas. Una consiste en separar el AgCl por filtración y sólo titular el Ag^+ en el filtrado. La otra, más simple, consiste en agitar con el AgCl precipitado algunos mililitros de nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, antes de la titulación por retroceso. El nitrobenceno recubre al AgCl y lo aísla eficazmente del ataque por SCN^-. Los iones Br^- e I^-, cuyas sales de plata son *menos* solubles que el AgSCN, pueden titularse por el método de Volhard sin aislar el precipitado de haluro de plata.

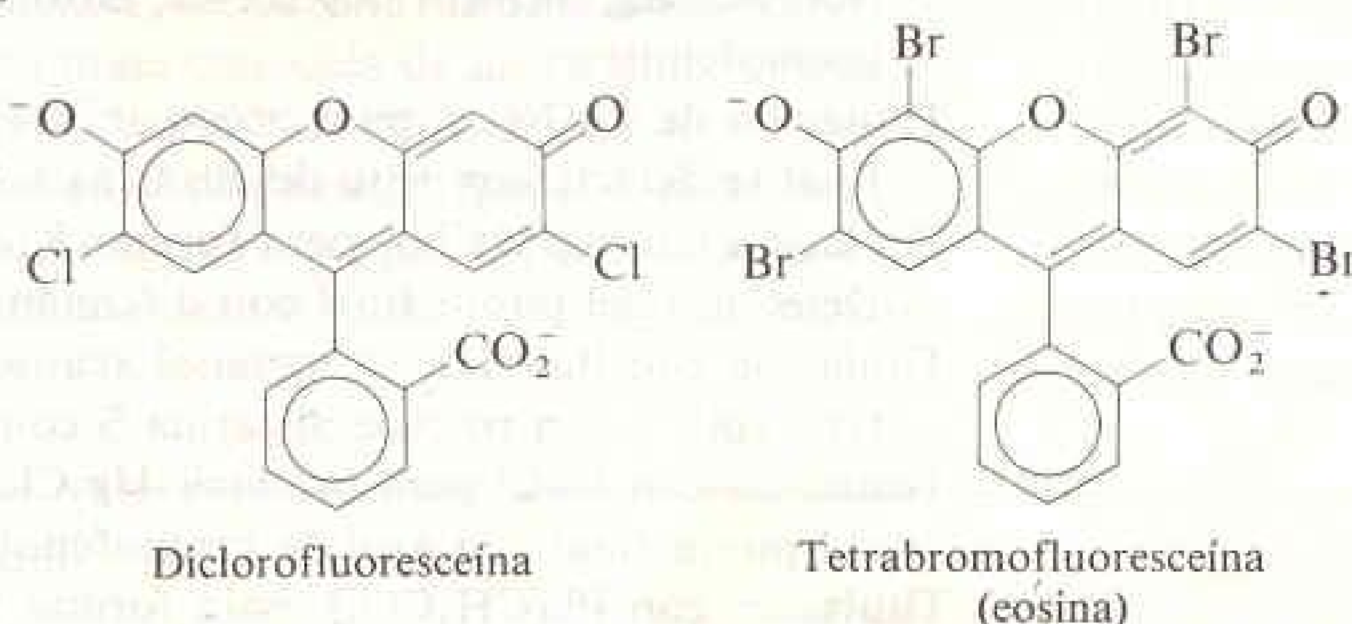
Titulación de Fajans

En la titulación de Fajans se utiliza un **indicador de adsorción.** Para entender cómo actúan estos indicadores es preciso recordar el fenómeno eléctrico asociado a la formación de los precipitados. Cuando se añade Ag^+ a Cl^-, antes del punto de equivalencia existe un exceso de iones Cl^- en la solución. Algunos de estos iones se adsorben selectivamente sobre la superficie del AgCl, confiriendo carga negativa a la superficie del cristal. Después del punto de equivalencia, se tiene un exceso de Ag^+ en la solución. La adsorción de los cationes Ag^+ sobre la superficie de los cristales confiere carga positiva a las partículas de precipitado. El cambio brusco de la carga negativa a la carga positiva ocurre en el punto de equivalencia.

Véanse la Fig. 8-2 y la exposición asociada en el texto, donde se describe la *doble capa eléctrica* que rodea a una partícula de precipitado.

Los indicadores de adsorción usuales son colorantes aniónicos, atraídas por las partículas de precipitado cargadas positivamente que se producen justo después del punto de equivalencia. La adsorción del colorante con carga negativa en la superficie cargada positivamente modifica el color de esta sustancia debido a interacciones no muy bien comprendidas. EL cambio de color señala el punto final de la titulación. Puesto que el indicador reacciona con la superficie del precipitado, es deseable que éste presente un área superficial tan grande como sea posible. Esto significa que la titulación debe realizarse en condiciones que mantengan el tamaño de las partículas tan pequeño como sea posible. (Las partículas pequeñas tienen mayor área superficial que partículas grandes que ocupen el mismo volumen.) Esta condición es contraria a la que se requiere en el análisis gravimétrico, en el que se desea tener partículas grandes fácilmente filtrables. Una baja concentración de electrólitos ayuda a prevenir la coagulación del precipitado y mantiene pequeño el tamaño de las partículas.

El indicador más comúnmente utilizado para la titulación de AgCl es la diclorofluoresceína.



Diclorofluoresceína Tetrabromofluoresceína (eosina)

Este indicador es verde amarillento en solución pero se vuelve rosa cuando se adsorbe en AgCl (véase la Demostración 9-1). Puesto que dicho indicador es un ácido

débil, y debe estar presente en su forma aniónica, es necesario controlar el pH de la reacción. La eosina es un colorante apropiado para la titulación de Br^-, I^- y SCN^-. Da un punto final más nítido que la diclorofluoresceína y es más sensible (esto es, funciona incluso con una concentración menor de haluro). No es posible utilizarla en el caso del AgCl debido a que el anión de la eosina se une más fuertemente al AgCl que el ion Cl^-. La eosina se adsorbe en los cristalitos de AgCl aun antes de que las partículas se carguen positivamente.

En todas las titulaciones argentométricas, pero en especial cuando se utilicen indicadores de adsorción, debe evitarse la luz intensa (como la luz del día a través de una ventana). La luz provoca la descomposición de las sales de plata, y los indicadores de adsorción son especialmente sensibles a la luz.

Dominio de Aplicación de los Métodos con Indicadores

En la Tabla 9-1 se enumeran algunas aplicaciones de los métodos con indicadores en las titulaciones por precipitación. Mientras que los métodos de Mohr y de Vol-

Tabla 9-1
Algunas aplicaciones de las titulaciones por precipitación

Especies determinadas	Observaciones
	MÉTODO DE MOHR
Cl^-, Br^-	Se emplea el punto final del Ag_2CrO_4.
	MÉTODO DE VOLHARD
Br^-, I^- SCN^-, CNO^-, AsO_4^{3-}	No es necesario retirar el precipitado.
Cl^-, PO_4^{3-}, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}	Es necesario retirar el precipitado.
BH_4^-	Titulación por retroceso del Ag^+ que permanece después de la reacción con BH_4^-: $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$
K^+	Primero se precipita el K^2 con un exceso conocido de $(C_6H_5)_4H^-$. El remanente de este último se precipita con un exceso conocido de Ag^+. El remanente de Ag^+ se titula con SCN^-.
	MÉTODO DE FAJANS
Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$	Titulación con Ag^+. Detección con colorantes como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol.
F^-	Titulación de $Th(NO_3)_4$ para producir ThF_4. El punto final se detecta con rojo de alizarina S.
Zn^{2+}	Titulación con $K_4Fe(CN)_6$ para formar $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Detección del punto final con difenilamina.
SO_4^{2-}	Titulación con $Ba(OH)_2$ en metanol acuoso al 50% (vol/vol), y con rojo de alizarina S como indicador.
Hg_2^{2+}	Titulación con NaCl para producir Hg_2Cl_2. Detección del punto final con azul de bromofenol.
PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$	Titulación con $Pb(CH_3CO_2)_2$ para formar $Pb_3(PO_4)_2$ o PbC_2O_4. El punto final se detecta con dibromofluoresceína (PO_4^{3-}) o fluoresceína ($C_2O_4^{2-}$).

hard se aplican específicamente a las titulaciones argentométricas, el método de Fajans se utiliza en una más amplia variedad de titulaciones. Debido a que la titulación de Volhard se realiza en soluciones ácidas (generalmente de HNO_3 0.2 M), con ella se evitan algunas interferencias que afectarían otras titulaciones. Las sales de plata de aniones como CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} son insolubles en solución ácida, por lo que estos aniones no interfieren en las determinaciones.

Demostración 9-1 TITULACIÓN DE FAJANS

La titulación de Cl^- con Ag^+ por el método de Fajans ilustra de manera convincente la utilidad de los puntos finales de indicador en las titulaciones por precipitación. Un experimento apropiado consiste en disolver 0.5 g de NaCl y 0.15 g de dextrina en 400 mL de agua. El cometido de la dextrina es retardar la coagulación del precipitado de AgCl. Se añade 1 mL del indicador diclorofluoresceína. La solución del indicador contiene 1 mg/mL de diclorofluoresceína en etanol acuoso al 95%, o bien 1 mg/mL de la sal de sodio en agua. Se titula la solución de NaCl con una solución que contiene 2 g de $AgNO_3$ en 30 mL. Se requieren aproximadamente 20 mL para alcanzar el punto final.

En la Lámina 4a se observa el color amarillo del indicador en la solución de NaCl antes de la titulación. En la Lámina 4b se aprecia el aspecto blanco lechoso de la suspensión de AgCl durante la titulación, antes de alcanzar el punto de equivalencia. La suspensión de color rosa de la Lámina 4c aparece en el punto final, cuando el indicador aniónico empieza a adsorberse en las partículas catiónicas del precipitado.

Resumen

En una titulación o valoración, el volumen de titulante requerido para que se complete una reacción sirve para calcular la cantidad de analito presente. Si la estequiometría de la reacción es $tT + aA \rightarrow$ productos, la cantidad (en moles) del titulante (T) vertida es $V_T M_T$, y la del analito (A) es (a/t)(moles de T). El punto de equivalencia se estima determinando el punto final, en el que ocurre un cambio brusco de una propiedad física (como color de un indicador, pH, potencial de electrodo, conductividad o absorbancia). La diferencia entre el punto final medido y el punto de equivalencia teórico, denominada error de titulación, puede estimarse titulando un blanco. La utilidad de cualquier titulación depende del conocimiento de la concentración del reactivo titulante. Ésta se determina disolviendo una masa conocida de un estándar primario en un volumen conocido de solución. De manera alternativa, el titulante puede estandarizarse por titulación de una masa conocida de un estándar primario. En las titulaciones directas, el titulante se añade al analito y se mide el volumen de titulante agregado. En las titulaciones por retroceso, se agrega una cantidad conocida y en exceso de reactivo y dicho exceso se titula con un segundo reactivo estándar.

En las titulaciones por precipitación, el titulante precipita al analito. El punto final puede detectarse por métodos potenciométricos, de dispersión de la luz o con indicadores. El método de Fajans, el más general, se basa en la adsorción de un indicador cargado sobre la superficie con carga opuesta del precipitado después del punto de equivalencia. La titulación de Volhard, utilizada para determinar Ag^+, se basa en la reacción de Fe^{3+} con SCN^- después de que se completa la precipitación de AgSCN. En la titulación de Mohr se utiliza la precipitación de Ag_2CrO_4, coloreado, después de la titulación argentométrica de Cl^- o Br^-.

Durante una titulación por precipitación, las concentraciones de los reactivos y productos se calculan de tres maneras. Antes del punto de equivalencia existe un exceso de analito. La concentración del titulante puede hallarse a partir del producto de solubilidad del precipitado y de la concentración conocida del analito en exceso. En el punto de equivalencia, el equilibrio de disociación rige las concentraciones de los dos reactivos. Después del punto de equivalencia, la concentración del analito puede calcularse a partir del producto de solubilidad del precipitante y de la concentración conocida del titulante en exceso.

Terminología

alícuota (*aliquot*)
análisis titulométrico o volumétrico (*volumetric analysis*)
analito (*analyte*)
coeficiente de turbidez (*turbidity coefficient*)

coprecipitación (*coprecipitation*)
error de titulación (*titration error*)
estándar primario (*primary standard*)
estandarización (*standardization*)
indicador (*indicator*)
indicador de adsorción (*adsorption indicator*)
nefelometría (*nephelometry*)
punto de equivalencia (*equivalence point*)
punto final (*end point*)
solución estándar (*standard solution*)
titulación argentométrica (*argentometric titration*)
titulación de Fajans (*Fajans titration*)
titulación de masa (*mass titration*)
titulación de Mohr (*Mohr titration*)
titulación de Volhard (*Volhard titration*)
titulación de un blanco (*blank titration*)
titulación directa (*direct titration*)
titulación por retroceso (*back titration*)
titulante (*titrant*)
turbidez (*turbidity*)
turbidimetría (*turbidimetry*)

Ejercicios

9-A. El ácido ascórbico (vitamina C) reacciona con I_3^- como sigue:

$$\text{Ácido ascórbico} + I_3^- + H_2O \longrightarrow \text{Ácido deshidroascórbico} + 3I^- + 2H^+$$

Ácido ascórbico

Ácido deshidroascórbico

Se utiliza almidón (engrudo) como indicador en la reacción. El punto final es señalado por la aparición del color azul intenso del complejo yodo-almidón cuando la primera gota de I_3^- sin reaccionar permanece en solución.

(a) Si se requieren 29.41 mL de solución de I_3^- para que reaccionen con 0.197 0 g de ácido ascórbico puro, ¿cuál es la molaridad del I_3^- en la solución?

(b) Una tableta de vitamina C, constituida por ácido ascórbico y un aglutinante inerte, se tritura hasta hacerla polvo, y 0.424 2 g se titulan con 31.63 mL de I_3^-. Halle el porcentaje en peso de ácido ascórbico en la tableta.

9-B. Una muestra sólida que pesa 0.237 6 g contiene sólo ácido malónico (P.F. 104.06) y cloruro de anilinio (P.F. 129.59). Calcule el porcentaje en peso de cada componente de la muestra sólida, si se sabe que se requieren 34.02 mL de NaOH 0.087 7 71 M para neutralizar la muestra. Las reacciones son

$$CH_2(CO_2H)_2 + 2OH^- \rightarrow CH_2(CO_2^-)_2 + H_2O$$

Ácido malónico — Malonato

$$C_6H_5NH_3^+Cl^- + OH^- \longrightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O + Cl^-$$

Cloruro de anilina — Anilina

9-C. Una solución de NaOH se estandariza por titulación de una cantidad conocida del estándar primario ftalato ácido de potasio:

$$C_6H_4(CO_2H)(CO_2K) + NaOH \longrightarrow C_6H_4(CO_2Na)(CO_2K) + H_2O$$

Ftalato ácido de potasio
P.F. 204.233

El NaOH se utiliza después para hallar la concentración de una solución desconocida de H_2SO_2:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

(a) Para titular 0.824 g de ftalato ácido de potasio se requieren 38.314 g de solución de NaOH a fin de alcanzar el punto final detectado con indicador de fenolftaleína. Halle la concentración de NaOH (moles de NaOH/kg de solución).

(b) Una alícuota de 10.00 mL de solución de H_2SO_4 requiere 57.911 g de solución de NaOH para alcanzar el punto final de la fenolftaleína. Halle la molaridad del H_2SO_4.

9-D. Supóngase que 50.00 mL de KSCN 0.080 0 M se titulan con Cu^+ 0.040 M. El producto de solubilidad del CuSCN es 4.8×10^{-15}. Para cada uno de los siguientes volúmenes de titulante, calcule pCu^+ y trace la

gráfica de pCu^+ en función del volumen (en mL) de Cu^+ agregado: 0.10, 10.0, 25.0, 50.0, 75.0, 95.0, 99.0, 99.9, 100.0, 100.1, 101.0, 110.0 mL.

9-E. Un volumen de 40.0 mL de una solución de $Hg_2(NO_3)_2$ 0.040 0 M se titula con 60.0 mL de KI 0.100 M para precipitar $Hg_2I_2(s)$ ($K_{ps} = 4.5 \times 10^{-29}$).
(a) ¿Qué volumen de KI se requiere para alcanzar el punto de equivalencia?
(b) Calcule la fuerza iónica de la solución cuando se han agregado 60.0 mL de KI.
(c) Sin despreciar la actividad, calcule pHg_2^{2+} ($= -\log \mathscr{A}_{Hg_2^{2+}}$) cuando se han agregado 60.0 mL de KI.

9-F. Construya una gráfica de pAg^+ en función del volumen (en mL) de Ag^+ para la titulación de 40.00 mL de una solución que contiene Br^- y Cl^- con concentración 0.050 00 M cada uno. El titulante es $AgNO_3$ 0.084 54 M. Calcule pAg^+ para los siguientes volúmenes: 2.00, 10.00, 22.00, 23.00, 24.00, 30.00, 40.00, segundo punto de equivalencia, 50.00 mL.

9-G. Considere la titulación de 50.00 (±0.05) mL de una mezcla de I^- y SCN^- con Ag^+ 0.068 3 (±0.000 1) M. El primer punto de equivalencia se observa en 12.6 (±0.4) mL, y el segundo, en 27.7 (±0.3) mL.
(a) Halle la molaridad del tiocianato y su incertidumbre en la mezcla de partida.
(b) Suponga que las incertidumbres antes indicadas son todas iguales, excepto que la incertidumbre en el primer punto de equivalencia (12.6 ± mL) es variable. ¿Cuál es la incertidumbre máxima (en mL) en el primer punto de equivalencia si la incertidumbre en la molaridad del SCN^- debe ser ≤ 4.0%?

9-H. Esboce gráficas que muestren cómo variarían (a) la "transmitancia" turbidimétrica (b) la intensidad de la luz dispersada en nefelometría durante la titulación de SO_4^{2-} con Ba^{2+}. Indique dónde se localizaría el punto final en cada caso.

Problemas

A9-1. Explique el siguiente enunciado: "En última instancia, la validez de un resultado analítico depende del conocimiento de la composición de algún estándar primario".

A9-2. Explique la diferencia entre los términos *punto final* y *punto de equivalencia*.

A9-3. ¿Por qué la carga superficial de una partícula de precipitado cambia de signo en el punto de equivalencia?

A9-4. Examine el procedimiento descrito en la Tabla 9-1 para la titulación de Zn^{2+} por el método de Fajans. ¿Se esperaría que la carga en el precipitado fuera positiva o negativa después del punto de equivalencia?

A9-5. ¿Qué diferencia existe entre una titulación directa y una titulación por retroceso?

A9-6. Describa cómo determinaría NaI en una solución por el método de titulación de Volhard.

A9-7. ¿Por qué se utiliza nitrobenceno en la titulación de cloruros por el método de Volhard?

A9-8 ¿Por qué se recomienda la titulación de un blanco en el método de Mohr?

A9-9. ¿Cuántos mililitros de KI 0.100 M se requieren para que reaccionen con 40.0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$, si se sabe que la reacción es $Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2(s)$?

A9-10. Para la Reacción 9-1, ¿cuántos mililitros de $KMnO_4$ 0.165 0 M se requieren para que reaccionen con 108.0 mL de ácido oxálico 0.165 0 M? ¿Cuántos mililitros de esta misma solución de ácido oxálico se requieren para que reaccionen con 108.0 mL de la misma solución de $KMnO_4$?

A9-11. ¿Cuántos miligramos de ácido oxálico dihidratado, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, reaccionan con 1.00 mL de sulfato cérico ($Ce(SO_4)_2$) 0.027 3 M, si se sabe que la reacción es $H_2C_2O_4 + 2Ce^{4+} \rightarrow 2CO_2 + 2Ce^{3+} + 2H^+$?

A9-12. Para la titulación completa de 4.618 g de una solución de $HClO_4$ se requieren 3.123 g de solución de KOH (la cual contiene 0.064 88 mol de KOH/kg de solución). Halle la concentración de la solución de $HClO_4$ (mol de $HClO_4$/kg de solución).

A9-13. Considere la titulación de 25.00 mL de KI 0.082 30 M con $AgNO_3$ 0.051 10 M. Calcule pAg^+ para los siguientes volúmenes de $AgNO_3$ agregados: (a) 39.00 mL (b) V_e (c) 44.30 mL.

9-14. El azufre puede determinarse mediante análisis por combustión, el cual produce una mezcla de SO_2 y SO_3. El flujo gaseoso se hace pasar a través de una solución de H_2O_2 para convertir estos productos en H_2SO_4, el cual se titula con una solución básica estándar. Cuando 6.123 mg de una sustancia se sometieron a combustión, la titulación del H_2SO_4 resultante requirió 3.01 mL de NaOH 0.015 76 M. ¿Cuál es el porcentaje en peso de azufre en la muestra?

9-15. Se utiliza el procedimiento de Kjeldahl (Reacciones 9-7 a 9-10) para analizar 256 μL de una solución que contiene 37.9 mg de proteína/mL. El amoniaco liberado se colecta en 5.00 mL de HCl 0.033 6 M, y el exceso de ácido requiere 6.34 mL de NaOH 0.010 M para su completa titulación por retroceso. ¿Cuál es el porcentaje en peso de nitrógeno en la proteína?

9-16. El amoniaco reacciona con hipobromito, OBr^-, según

$$2NH_3 + 3OBr^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O$$

¿Cuál es la molaridad de una solución de hipobromito si 1.00 mL de la solución de OBr^- reacciona con 1.69 mg de NH_3?

9-17. El óxido arsenioso (As_2O_3) se puede adquirir en el comercio en forma pura y es un estándar primario conveniente (aunque tóxico) para estandarizar numerosos agentes oxidantes, como MnO_4^-. Primero se disuelve el As_2O_3 en una solución básica y luego se titula con MnO_4^- en solución ácida. Se utiliza una pequeña cantidad de yoduro (I^-) o de yodato (IO_3^-) para catalizar la reacción entre H_3AsO_3 y MnO_4^-. Las reacciones son

$$As_2O_3 + 4OH^- \rightleftharpoons 2HAsO_3^{2-} + H_2O$$

$$HAsO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3$$

$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

(a) Una alícuota de 3.214 g de $KMnO_4$ (P.F. 158 034) se disuelve en 1.000 L de agua, se calienta para promover cualesquiera reacciones posibles con las impurezas, se enfría y se filtra. ¿Cuál es la molaridad teórica de esta solución si no se consume MnO_4^- por reacción con las impurezas?

(b) ¿Qué masa de As_2O_3 (P.F. 197.84) sería la exactamente necesaria para reaccionar con 25.00 mL de la solución de $KMnO_4$ del inciso (a)?

(c) Se encuentra que 0.146 8 g de As_2O_3 requieren 29.98 mL de solución de $KMnO_4$ para que aparezca el color pálido del MnO_4^- sin reaccionar. En la titulación de un blanco, se requieren 0.03 mL de MnO_4^- para que el color de la solución sea perceptible. Calcule la molaridad de la solución de permanganato.

9-18. Una solución de 12.73 mL de cianuro se trata con 25.00 mL de una solución de Ni^{2+} (cuyo contenido de Zn^{2+} se encuentra en exceso) para transformar el cianuro en tetracianoniquelato:

$$4CN^- + Ni^{2+} \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

A continuación, el exceso de Ni^{2+} se titula con 10.15 mL de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Un mol de este reactivo reacciona con un mol de Ni^{2+}:

$$Ni^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ni(EDTA)^{2-}$$

El $Ni(CN)_4^{2-}$ no reacciona con el EDTA. Calcule la molaridad del CN^- en la muestra de 12.73 mL de cianuro, si se sabe que se requieren 39.35 mL de EDTA para que reaccionen con 30.10 mL de la solución inicial de Ni^{2+}.

9-19. Una muestra de 0.238 6 g que sólo contiene NaCl y KBr se disuelve en agua. Se requieren 48.40 mL de $AgNO_3$ 0.048 37 M para titular completamente los dos haluros. Calcule el porcentaje en peso de Br en la muestra sólida.

9-20. Un volumen de 30.00 mL de una solución cuyo contenido en I^- se desconoce, se trata con 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.365 0 M. El precipitado de AgI se filtra, y el filtrado (al que se agrega Fe^{3+}) se titula con KSCN 0.287 0 M. Después de agregar 37.60 mL de tiocianato, la solución se vuelve roja. ¿Cuántos miligramos de I^- estaban presentes en la solución original?

9-21. En un método conveniente† para determinar el contenido de halógeno en compuestos orgánicos se hace uso de la titulación argentométrica de la Fig. 9-8. A 50 mL de éter anhidro se agrega una muestra cuidadosamente pesada (10 a 100 mg) del problema, más 2 mL de dispersión de sodio y 1 mL de metanol. (La dispersión de sodio consiste en partículas finas de sodio suspendidas en aceite. Con el metanol se forma metóxido de sodio, el cual ataca al compuesto orgánico, liberando haluros.) El exceso de sodio se destruye mediante la adición lenta de 2-propanol, después de lo cual se agregan 100 mL de agua. (El sodio no debe tratarse directamente con agua, porque el H_2 producido puede explotar en presencia de O_2: $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$.) Esto da por resultado una mezcla de dos fases, en la que una capa de éter flota sobre la capa acuosa que contiene las sales (haluros). La capa acuosa se ajusta a pH 4 y se titula con Ag^+ empleando los electrodos de la Fig. 9-8. ¿Cuántos gramos de solución de $AgNO_3$ (que contiene 0.043 66 g de $AgNO_3$/kg de solución) se requieren para alcanzar cada punto de equivalencia cuando se analizan 82.67 mg de 1-bromo-4-cloro-butano ($BrCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$, P.F. 171.464)?

9-22. *Análisis de halógenos de Pregl.* Otra forma de cuantificar halógenos en compuestos orgánicos es el método de Pregl, que es un procedimiento de combustión análogo al empleado para C, H y N (Secc. 8-1). La mezcla se quema en una corriente de oxígeno sobre un catalizador de platino al rojo. Carbón e hidrógeno se convierten en CO_2 y H_2O, respectivamente. Los halógenos (X) se convierten en una mezcla de HX y X_2. El flujo de gas se hace burbujear en una solución de carbonato que contiene sulfito de sodio para reducir X_2:

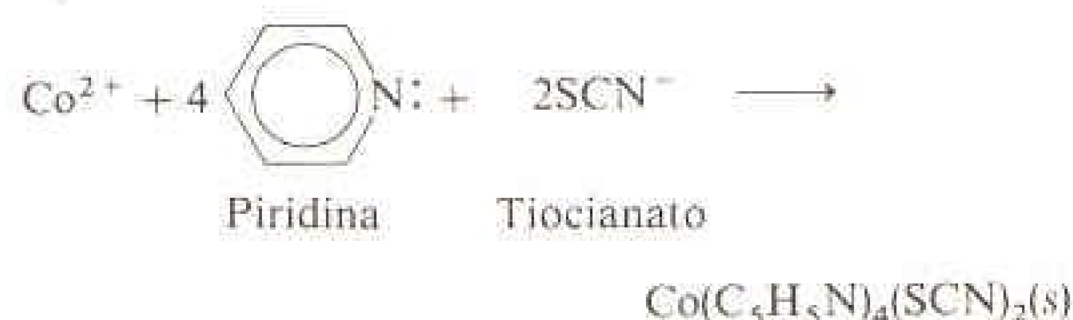
$$\underset{\text{Sulfito}}{SO_3^{2-}} + X_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{Sulfato}}{SO_4^{2-}} + 2X^- + 2H^+$$

Después de neutralizar la solución con HNO_3, es posible titular los haluros. Una muestra de 8.463 mg de composición desconocida pero que se sabe contiene C, H, Br y Cl se somete al procedimiento de Pregl.

† M. L. Ware, M. D. Argentine y G. W. Rice, *Anal. Chem.*, **60**, 383 (1988).

Se requieren 0.405 g y 1.192 g de titulante de $AgNO_3$ (el cual contiene 0.093 84 mol de $AgNO_3$/kg de solución) para alcanzar los dos puntos finales en una titulación de masa análoga a la de la Fig. 9-7. (El segundo punto final está 1.192 − 0.405 = 0.787 g después del primero.) Halle el porcentaje en peso de Br y Cl en el compuesto y el cociente atómico Br/Cl.

9-23. El contenido de Co^{2+} puede cuantificarse por tratamiento con un exceso conocido de tiocianato en presencia de piridina:



$Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2(s)$

El precipitado se separa por filtración, y el contenido de SCN^- en el filtrado se determina por la titulación de Volhard. Un volumen de 25.00 mL de una solución problema se trata con 3 mL de piridina y 25.00 mL de KSCN 0.102 8 M en un matraz aforado de 250 mL. La solución se diluye hasta la marca de aforo, se mezcla y se filtra. Después de descartar los primeros mililitros del filtrado, un volumen de 50.00 mL del filtrado se acidifica con HNO_3 y se trata con 5.00 mL de $AgNO_3$ 0.105 5 M. Después de la adición de Fe^{3+} como indicador, el exceso de Ag^+ requiere 3.76 mL de KSCN 0.102 8 M para alcanzar el punto final. Calcule la concentración de Co^{2+} en la solución problema.

9-24. Deduzca una relación algebraica entre el coeficiente de turbidez y la constante k en el Recuadro 9-2. ¿Qué valores de τ dan transmitancias aparentes de 90.0 y 10.0% si b = 1.00 cm? ¿Qué valor de τ da una absorbancia de 1.00? (Es posible utilizar la relación $\ln x = (\log x)(\ln 10)$ que se deduce en el Apéndice A.)

9-25. Un volumen de 25.00 mL de una solución que contiene $Na_2C_2O_4$ 0.031 1 M se titula con $La(ClO_4)_3$ 0.025 7 M para precipitar oxalato de lantano:

$$2La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow La_2(C_2O_4)_3(s)$$

(a) ¿Qué volumen de $La(ClO_4)_3$ se requiere para alcanzar el punto de equivalencia?
(b) Calcule el valor de pLa^{3+} cuando se han agregado 10.00 mL de $La(ClO_4)_3$ a la solución de oxalato de sodio.

9-26. Una mezcla con volumen de 10.00 mL que contiene Ag^+ y Hg_2^{2+}, ambos en concentración 0.100 0 M, se titula con KSCN 0.100 0 M para precipitar $Hg_2(CN)_2$ y AgCN.
(a) Calcule pCN^- para cada uno de los siguientes volúmenes de KCN agregado: 5.00, 10.00, 15.00, 19.90, 20.10, 25.00, 30.00, 35.00 mL.
(b) ¿Aparecerá algún precipitado de AgCN en 19.90 mL?

9-27. Una solución que contiene 10.00 mL de LiF 0.100 M se titula con $Th(NO_3)_4$ 0.010 0 M para precipitar ThF_4.
(a) ¿Qué volumen de $Th(NO_3)_4$ se requiere para alcanzar el punto de equivalencia?
(b) ¿Cuál es la fuerza iónica de la solución cuando se ha agregado 1.00 mL de $Th(NO_3)_4$?
(c) Calcule pTh^{4+} cuando se ha agregado 1.00 mL de $Th(NO_3)_4$ al LiF, despreciando los coeficientes de actividad y utilizando el valor de K_{ps} para ThF_4 dado en el Apéndice F.

9-28. Suponga que 20.00 mL de una solución de Br^- 0.100 0 M se titulan con $AgNO_3$ 0.080 0 M y que el punto final se detecta por el método de Mohr. El punto de equivalencia se presenta en 25.00 mL. Si el error de titulación debe ser ≤ 0.1%, entonces el Ag_2CrO_4 debe precipitar entre 24.975 y 25.025 mL. Calcule los límites superior e inferior para la concentración de CrO_4^{2-} en el punto de equivalencia de la solución titulada si la precipitación de Ag_2CrO_4 debe comenzar entre 24.975 y 25.025 mL.

9-29. *Problema de actividad*. Un volumen de 50.00 mL de una solución de $Na_3[Co(CN)_6]$ 0.010 0 M se trata con una solución de $Hg_2(NO_3)_2$ 0.010 0 M para precipitar $(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$. Halle $pCo(CN)_6$ cuando se han agregado 90.0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$, tomando en cuenta los coeficientes de actividad.

10 Equilibrios Ácido-Base

En los tres capítulos que siguen se presenta una descripción bastante detallada de la química de ácidos y bases. La comprensión del comportamiento de los ácidos y las bases es fundamental en virtualmente todos los campos de la ciencia relacionados con la química. Sería difícil hacer una exposición con sentido sobre cualquier tema, desde la biosíntesis de las proteínas hasta el intemperismo de las rocas, sin comprender la química de los ácidos y las bases. Si el principal campo de interés del lector *no* es la química, entonces para usted los Caps. 10 a 12 son probablemente las partes más importantes de este libro. En este punto se supondrá que el lector ya está familiarizado con los conceptos básicos de ácidos y bases presentados en las Seccs. 5-6 a 5-8.

10-1 ÁCIDOS Y BASES FUERTES

¿Qué podría ser más fácil que calcular el pH de una solución de HBr 0.10 M? Puesto que el HBr es un **ácido fuerte,** su disociación es completa. Por lo tanto, $[H^+] = 0.10$ M y

En la Tabla 5-2 se presenta una lista de ácidos y bases fuertes.

$$pH = -\log[H^+] = \log(0.10) = 1.00 \qquad (10\text{-}1)$$

EJEMPLO: Coeficientes de Actividad en Cálculos con Ácidos Fuertes

En la ecuación 10-1 se aplica la táctica usual que consiste en ignorar los coeficientes de actividad. Ahora, calculemos correctamente el pH del HBr 0.10 M, tomando en cuenta los coeficientes de actividad.

La fuerza iónica del HBr 0.10 M es 0.10 M, y para ella el coeficiente de actividad del H^+ es 0.83 (Tabla 6-1). El pH está dado por

$$pH = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(0.10)(0.83) = 1.08$$

La corrección por actividad no es muy grande, y en general aquí se seguirán despreciando los coeficientes de actividad en los cálculos.

¿Cómo se calcula el pH del KOH 0.10 M? Dado que el KOH es una base fuerte, su disociación es completa, y $[OH^-] = 0.10$ M. Tomando en cuenta que $K_w = [H^+][OH^-]$, se escribe

Si se conoce $[OH^-]$, siempre puede calcularse $[H^+]$, ya que $[H^+] = K_w/[OH^-]$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-13} \quad (10\text{-}2)$$

$$pH = -\log[H^+] = 13.00$$

Evaluar el pH de otras concentraciones de KOH es muy simple:

$[OH^-]$ (M)	$[H^+]$ (M)	pH
$10^{-3.00}$	$10^{-11.00}$	11.00
$10^{-4.00}$	$10^{-10.00}$	10.00
$10^{-5.00}$	$10^{-9.00}$	9.00

Una relación que suele ser útil es

pH + pOH = 14.00 a 25°c.

$$pH + pOH = -\log K_w = 14.00 \quad \text{a } 25°C \quad (10\text{-}3)$$

El Dilema

¿Cuál es el pH del KOH 1.0×10^{-8}M? Aplicando el razonamiento usual, se calcula

$$[H^+] = K_w/(1.0 \times 10^{-8}) = 1.0 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 6.00 \quad (10\text{-}4)$$

Pero, ¿cómo puede la base KOH producir una solución ácida (pH < 7) cuando se disuelve en agua pura? Eso es imposible.

La Solución

Es claro que existe algún error en este cálculo. En particular, no se ha considerado la contribución del OH^- procedente de la ionización del agua. En agua pura, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$, lo cual es mayor que la cantidad de KOH agregada a la solución.

Para tratar este problema se recurre al estudio sistemático del equilibrio que se consideró en el Cap. 7. El procedimiento consiste en escribir las ecuaciones de balances de carga eléctrica y de masa, así como todos los equilibrios relevantes. Las especies en la solución son K^+, OH^- y H^+. Todo el H^+ y una parte del OH^- provienen de la disociación del agua. El resto del OH^- proviene del KOH. El balance de carga es

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (10\text{-}5)$$

El balance de masa es muy simple en este caso:

$$[K^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \quad (10\text{-}6)$$

La única ecuación de equilibrio por considerar es

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (10\text{-}7)$$

Se tienen tres ecuaciones y tres incógnitas ($[H^+]$, $[OH^-]$ y $[K^+]$), por lo que se dispone de suficiente información para resolver el problema.

Puesto que se busca el pH, se plantea $[H^+] = x$. Haciendo uso de los valores $[K^+] = 1.0 \times 10^{-8}$M y $[H^+] = x$, y sustituyéndolos en la ecuación 10-5, se halla

$$[OH^-] = [K^+] + [H^+] = 1.0 \times 10^{-8} + x \quad (10\text{-}8)$$

Utilizando este valor de $[OH^-]$ en el equilibrio del agua (K_w), es posible resolver el problema:

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$(x)(1.0 \times 10^{-8} + x) = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (10\text{-}9)$$

$$x^2 + (1.0 \times 10^{-8})x - (1.0 \times 10^{-14}) = 0$$

$$x = \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(10^{-8})^2 - 4(1)(-1.0 \times 10^{-14})}}{2(1)} \qquad (10\text{-}10)$$

$$= 9.6 \times 10^{-8} \quad \text{o bien} \quad -1.1 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Solución de una ecuación cuadrática:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b_2 - 4ac}}{2a}$$

Se desecha la solución negativa (porque una concentración no puede ser negativa), y se concluye que

$$[H^+] = 9.6 \times 10^{-8}\ \text{M} \qquad (10\text{-}11)$$

$$pH = -\log[H^+] = 7.02 \qquad (10\text{-}12)$$

Este pH es totalmente razonable, puesto que una solución de KOH 1.0×10^{-8} M debe ser ligeramente básica.

En la Fig. 10-1 se presenta el pH calculado para diferentes concentraciones de una base o un ácido fuertes disueltos en agua. Puede considerarse que estas curvas definen tres regiones:

1. Cuando la concentración es "alta" ($\geq 10^{-6}$ M), el pH tiene el valor que se calcularía considerando solamente la concentración del H^+ o el OH^- agregados. Esto es, el pH del KOH $10^{-5.00}$ M *es* 9.00.
2. Cuando la concentración es "baja" ($\leq 10^{-8}$ M), el pH es 7.00. No se ha agregado suficiente cantidad de ácido o de base para afectar significativamente el pH del agua misma.
3. Para concentraciones intermedias ($\sim 10^{-6}$ a 10^{-8} M), los efectos de la ionización del agua y del ácido o la base agregados son comparables. Sólo en esta región es necesario aplicar el estudio sistemático del equilibrio.

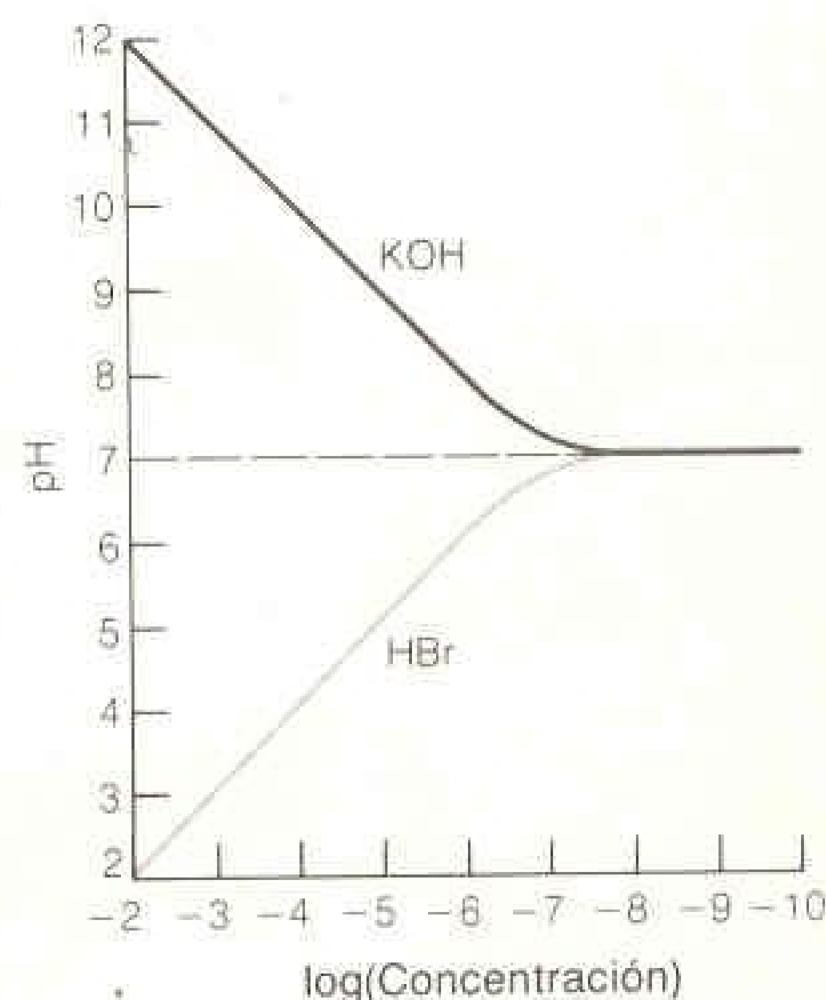


Figura 10-1
Gráfica del pH calculado en función de la concentración de un ácido o de una base fuertes disueltos en agua.

El caso 1 es el único que se considera en la práctica. A menos de que se evite la acción del aire atmosférico, el pH de una solución de KOH, digamos 10^{-7} M, será definido esencialmente por el CO_2 disuelto y no por el KOH 10^{-7} M. Para tener un pH cercano a 7, se debe utilizar una solución amortiguadora (tampón o *buffer*) y no un ácido o una base fuertes. No se requiere el estudio sistemático del equilibrio para encontrar cualquier concentración práctica de un ácido o una base fuertes.

El Agua Casi Nunca Produce H^+ 10^{-7} M y OH^{-7} M

El concepto erróneo frecuente de que la disociación del agua siempre produce H^+ 10^{-7} M y OH^- 10^{-7} M *sólo* tiene validez en el caso del agua pura en ausencia de cualquier ácido o base. En una solución de HBr $10^{-4.00}$ M, por ejemplo, el pH es 4.00. La concentración de OH^- es

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10.00}\ \text{M} \qquad (10\text{-}13)$$

Sin embargo, la única fuente de $[OH^-]$ es la disociación del agua. Si el agua sólo produce OH^- $10^{-10.00}$ M, también debe producir solamente H^+ $10^{-10.00}$ M, puesto

Cualquier ácido o base reprime la autodisociación del agua. Ésta es una aplicación del principio de Le Châtelier.

Pregunta: ¿Cuáles son las concentraciones de H^+ y OH producidas por la disociación de H_2O en una solución de NaOH 10^{-2} M?

que se forma un H^+ por cada OH^-. En una solución de HBr $10^{-4.00}$ M, la disociación del agua sólo produce OH^- $10^{-10.00}$ M y H^+ $10^{-10.00}$ M.

10-2 ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Comenzaremos por revisar lo que significa **constante de disociación ácida,** K_a, para el ácido HA:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (10\text{-}14)$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (10\text{-}15)$$

Por supuesto, se sabe que K_a es realmente $\mathcal{A}_H \cdot \mathcal{A}_A / \mathcal{A}_{HA}$.

Un **ácido débil** es aquel que no se disocia por completo. Es decir, la Reacción 10-14 no es completa. Para una base B, la **constante "de disociación" básica,** o **constante de hidrólisis de las bases,** K_b, es definida por la reacción

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad (10\text{-}16)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (10\text{-}17)$$

Una **base débil** es aquella para la cual la Reacción 10-16 no es completa.

El término **p*K*** se refiere al logaritmo negativo de la constante de equilibrio. De este modo, podemos expresar

$$pK_w = -\log K_w = -\log[H^+][OH^-] \qquad (10\text{-}18)$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log\frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \qquad (10\text{-}19)$$

$$pK_b = -\log K_b = -\log\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (10\text{-}20)$$

Cuando K_a aumenta, pK_a disminuye. Cuanto menor es pk_a, tanto más fuerte es el ácido.

A medida que el valor K aumenta, su función p disminuye, y viceversa. Al comparar los ácidos fórmico y benzoico, vemos que el primero es más fuerte, y tiene mayor constante de disociación y menor pK_a que el ácido benzoico.

$K_a = 1.80 \times 10^{-4}$ (10-21)
$\mathbf{pK_a = 3.745}$

$K_a = 6.28 \times 10^{-5}$ (10-22)
$\mathbf{pK_a = 4.202}$

HA y A son un *par ácido-base conjugado*. B y BH^+ también son conjugados.

Si considera necesario familiarizarse con la deducción de la ecuación 10-23, vea las Reacciones 5-70 a 5-72.

Se dice que el ácido HA y su base correspondiente, A^-, forman un par ácido-base **conjugado**, en virtud de que están relacionados por la ganancia o pérdida de un solo protón. De modo similar, B y BH^+ son un par conjugado. En la Secc. 5-8 se dedujo una importante relación entre K_a y K_b para un par ácido-base conjugado:

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad (10\text{-}23)$$

Lo Conjugado de Débil es Débil

La base conjugada de un ácido débil es una base débil. El ácido conjugado de una base débil es un ácido débil. Examinemos estos enunciados con mayor detalle. Considérese un ácido débil, HA, con $K_a = 10^{-4}$. La base conjugada, A^-, tiene $K_b = K_w/K_a = 10^{-10}$. Esto es, si HA es un ácido débil, A^- es una base débil. Si el valor de K_a fuera 10^{-5}, entonces el de K_b sería 10^{-9}. Se aprecia que conforme HA se hace más débil, A^- se convierte en una base de mayor fuerza. A la inversa, cuanto más grande sea la fuerza de HA, tanto más débil es A^-. Sin embargo, si A^- o HA son débiles, también lo son sus conjugados. Cuando un ácido HA es fuerte (como el HCl), su base conjugada (Cl^-) es tan débil que no exhibe propiedad básica alguna.

La base conjugada de un ácido débil es una base débil. El ácido conjugado de una base débil es un ácido débil. *Lo conjugado de débil es débil.*

Cómo Utilizar el Apéndice G

En el Apéndice G se encuentra una tabla de constantes de disociación de ácidos. Cada compuesto se presenta en su *forma completamente protonada.* Por ejemplo, la metilamina aparece como $CH_3NH_3^+$, lo cual es en realidad el ion metilamonio. De hecho, el valor de K_a (2.3×10^{-11}) dado para la metilamina es realmente el del metilamonio. A fin de hallar K_b para la metilamina, se escribe $K_b = k_w/K_a = 1.0 \times 10^{-14}/2.3 \times 10^{-11} = 4.3 \times 10^{-4}$.

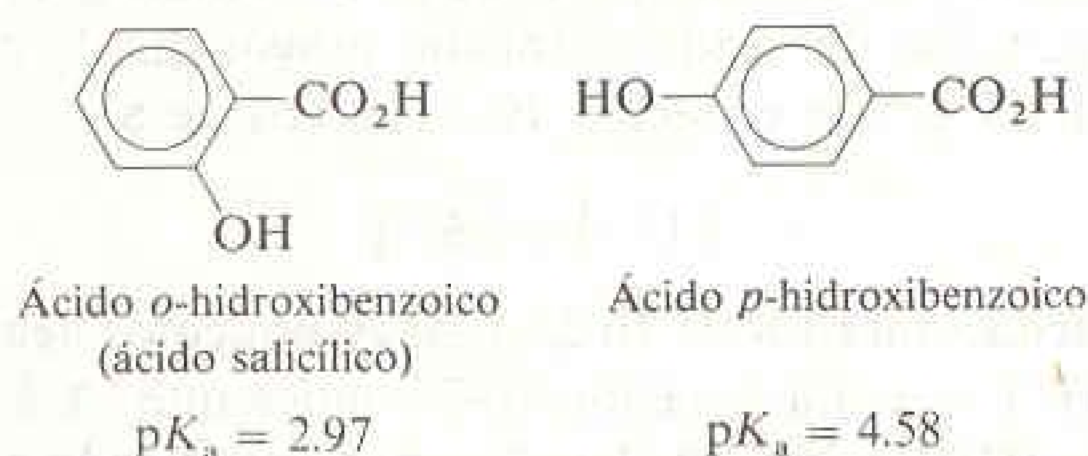
Para los ácidos y bases polipróticos se dan varios valores de K_a. El fosfato de piridoxal se presenta en su forma totalmente protonada como sigue:[†]

pK_a	K_a
1.4 (POH)	0.04
3.44 (OH)	3.6×10^{-4}
6.01 (POH)	9.8×10^{-7}
8.45 (NH)	3.5×10^{-9}

Esto significa que pK_1 (1.4) corresponde a la disociación de un protón del fosfato, y pK_2 (3.44) corresponde al protón del hidroxilo. El tercer protón en orden de fuerza ácida es el segundo del fosfato, para el cual $pK_3 = 6.01$. Finalmente, el grupo NH es el menos ácido ($pK_4 = 8.45$).

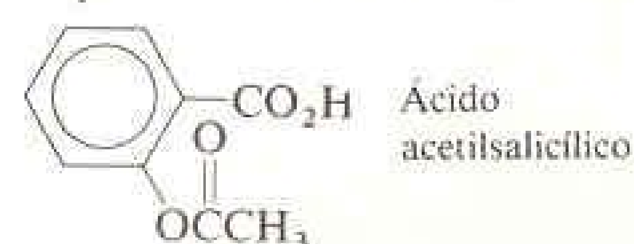
10-3 EQUILIBRIOS DE ÁCIDOS DÉBILES

Comparemos la ionización de los ácidos *o*-hidroxibenzoico y *p*-hidroxibenzoico.



Ácido *o*-hidroxibenzoico (ácido salicílico) $pK_a = 2.97$ Ácido *p*-hidroxibenzoico $pK_a = 4.58$

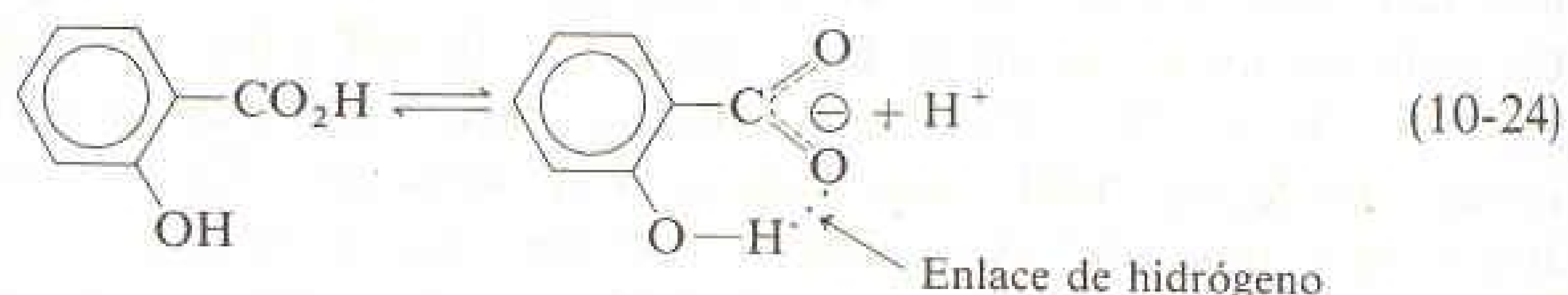
El derivado acetilado ($CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—$) del ácido o-hidroxibenzoico es el ingrediente activo de la aspirina.



Ácido acetilsalicílico

[†] La determinación de las constantes de disociación ácida no indica qué protón se disocia en cada etapa. Las asignaciones para el fosfato de piridoxal se obtuvieron por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (B. Szpoganicz y A.E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 5514 (1984).

Se piensa que el motivo de que el ácido orto sea más fuerte que el para (en más de un orden de magnitud) es que la base conjugada del primero es estabilizada por fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares.



(10-24)

Tal formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los grupos hidroxilo y carboxilo no es posible en el isómero para, debido a que en él los dos grupos funcionales están muy separados. Dado que el isómero orto es un ácido más fuerte que el isómero para, se espera que una solución del primero tenga menor pH que una solución equimolar del segundo.

Un Problema Típico

La concentración formal es el número total de moles de un compuesto disuelto en un litro. La concentración formal de un ácido débil se refiere a la cantidad total de HA puesto en solución, independientemente del hecho de que una parte se convierte en A^-.

Nuestro problema consiste en hallar el pH de una solución del ácido débil HA, dados la concentración formal de HA y el valor de K_a. Designemos F a la concentración formal. Una forma de abordar el problema es por medio del estudio sistemático del equilibrio, que se consideró en el Cap. 7.

Balance de carga: $$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \tag{10-25}$$

Balance de masa: $$F = [A^-] + [HA] \tag{10-26}$$

Equilibrios: $$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{10-27}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] \tag{10-28}$$

Se tienen cuatro ecuaciones independientes y cuatro incógnitas ($[A^-]$, $[HA]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$), de modo que el problema se resuelve simplemente aplicando el álgebra necesaria.

Sin embargo, no es tan fácil resolver este sistema de cuatro ecuaciones simultáneas. Combinándolas se descubre que resulta una ecuación de tercer grado. En este punto, un químico podría apresurarse a decir: "¡Esperen! No hay motivo para resolver una ecuación cúbica. Podemos hacer una excelente aproximación simplificadora (además de que las ecuaciones de tercer grado se me complican un poco)." En una solución de cualquier ácido débil "decente", la concentración de H^+ debida a la disociación del ácido será mucho mayor que la debida a la disociación del agua. Cuando el HA se disocia, produce A^-. Cuando se disocia H_2O, produce OH^-. Si la disociación del ácido es mucho mayor que la del agua, podemos decir que $[A^-] \gg [OH^-]$, y la ecuación 10-25 se reduce a

$$[H^+] \approx [A^-] \tag{10-29}$$

Empleando las ecuaciones 10-26, 10-27 y 10-29 podemos llegar a una solución. Primero se hace $[H^+] = x$. La ecuación 10-29 indica que $[A^-] = x$. La ecuación 10-26 establece que $[HA] = F - [A^-] = F - x$. Sustituyendo esto en la ecuación 10-27 se obtiene

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(x)}{F - x} \tag{10-30}$$

Ahora será útil sustituir valores reales en el problema. Sean F = 0.050 0 M y K_a = 1.07 × 10^{-3} para el ácido *o*-hidroxibenzoico. La ecuación 10-30 puede resolverse fácilmente, dado que es de segundo grado.

$$\frac{x^2}{F - x} = 1.07 \times 10^{-3} \quad (10\text{-}31)$$

$$x^2 + (1.07 \times 10^{-3})x - 5.35 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 6.80 \times 10^{-3} \text{ (se descarga la raíz negativa)}$$

$$[H^+] = [A^-] = x = 6.80 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (10\text{-}32)$$

$$[HA] = F - x = 0.043\,2 \text{ M} \quad (10\text{-}33)$$

$$pH = -\log x = 2.17 \quad (10\text{-}34)$$

¿Se justificaba la aproximación $[H^+] \approx [A^-]$? El pH calculado es 2.17, lo cual significa que $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1.47 \times 10^{-12}$ M.

$[A^-]$ (de la disociación del HA) = 6.80 × 10^{-3} M
(lo cual implica que $[H^+]$ de la disociación del HA = 6.80 × 10^{-3} M)

$[OH^-]$ (de la disociación del H_2O) = 1.47 × 10^{-12} M
(lo cual implica que $[H^+]$ de la disociación del H_2O = 1.47 × 10^{-12} M)

En una solución de un ácido débil, H^+ proviene casi completamente del ácido débil y no de la disociación de H_2O.

La suposición de que el H^+ proviene principalmente del HA resultó muy acertada.

Con fines de uniformidad, en este libro los valores de pH se calcularán hasta el lugar decimal 0.01, independientemente de que esté justificado o no por las cifras significativas. Es importante retener en la calculadora todos los dígitos durante la solución de una ecuación de segundo grado. En la fórmula cuadrática, el término b^2 a menudo es muy cercano a $4ac$, y si no se conservan todos los dígitos, la sustracción $b^2 - 4ac$ puede generar disparates en vez de la respuesta correcta. En el Recuadro 10-1 se presentan algunas buenas ideas acerca de las ecuaciones de segundo grado.

En este libro, los valores de pH se expresarán hasta el lugar decimal 0.01.

Fracción Disociada

La **fracción disociada,** α, de un ácido débil se define como la fracción de la sustancia que se halla en la forma A^-. Su expresión es

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{x}{x + (F - x)} = \frac{x}{F} \quad (10\text{-}35)$$

α es la fracción de HA que se ha disociado:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-][HA]}$$

Para el ácido *o*-hidroxibenzoico 0.050 0 M, se tiene

$$\alpha = \frac{6.80 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.050\,0 \text{ M}} = 0.136 \quad (10\text{-}36)$$

Esto significa que el ácido se encuentra disociado en un 13.6% para la concentración formal 0.050 0 M.

En la Fig. 10-2 se presenta la dependencia de α respecto a la concentración formal. La disociación de todos los **electrólitos débiles** (compuestos que sólo se disocian parcialmente) aumenta con la dilución. (La Demostración 10-1 ilustra algunas propiedades de los electrólitos débiles.) En la Fig. 10-2 puede apreciarse que el

Recuadro 10-1 ATAJOS PARA LA RESOLUCIÓN DE ECUACIONES DE SEGUNDO GRADO

Para resolver la ecuación 10-31 empleando la fórmula cuadrática es necesario reagruparla como sigue:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

cuyas dos soluciones son

$$x_+ = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{y} \quad x_- = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad \text{(a)}$$

No es demasiado difícil emplear estas fórmulas, pero para muchos problemas el método de *aproximaciones sucesivas* es todavía más simple. El primer paso consiste en reagrupar la ecuación 10-31 en la forma

$$x = \sqrt{(1.07 \times 10^{-3})(0.050\,0 - x)} \qquad \text{(b)}$$

Como una primera aproximación, se despreciará x del lado derecho de la ecuación. Esto es, se supone que $x \ll 0.050\,0$, lo cual puede ser una aproximación acertada o errónea. Despreciando x en el lado derecho se obtiene

$$x_1 = \sqrt{(1.07 \times 10^{-3})(0.050\,0)} = 7.31 \times 10^{-3}$$

Ahora ya tenemos un valor de x_1, nuestra primera aproximación. Lo sustituimos en el lado derecho de la ecuación (b) para obtener una segunda aproximación, x_2.

$$x_2 = \sqrt{(1.07 \times 10^{-3})(0.050\,0 - 7.31 \times 10^{-3})} = 6.76 \times 10^{-3}$$

Continuando, se encuentra que

$$x^3 = \sqrt{(1.07 \times 10^{-3})(0.050\,0 - 6.76 \times 10^{-3})} = 6.80 \times 10^{-3}$$

$$x_4 = \sqrt{(1.07 \times 10^{-3})(0.050\,0 - 6.80 \times 10^{-3})} = 6.80 \times 10^{-3}$$

En cuatro iteraciones se ha obtenido un resultado que es constante a tres cifras. La primera suposición (ignorar x en el lado derecho) dio un error de 7.6% en el valor de x.

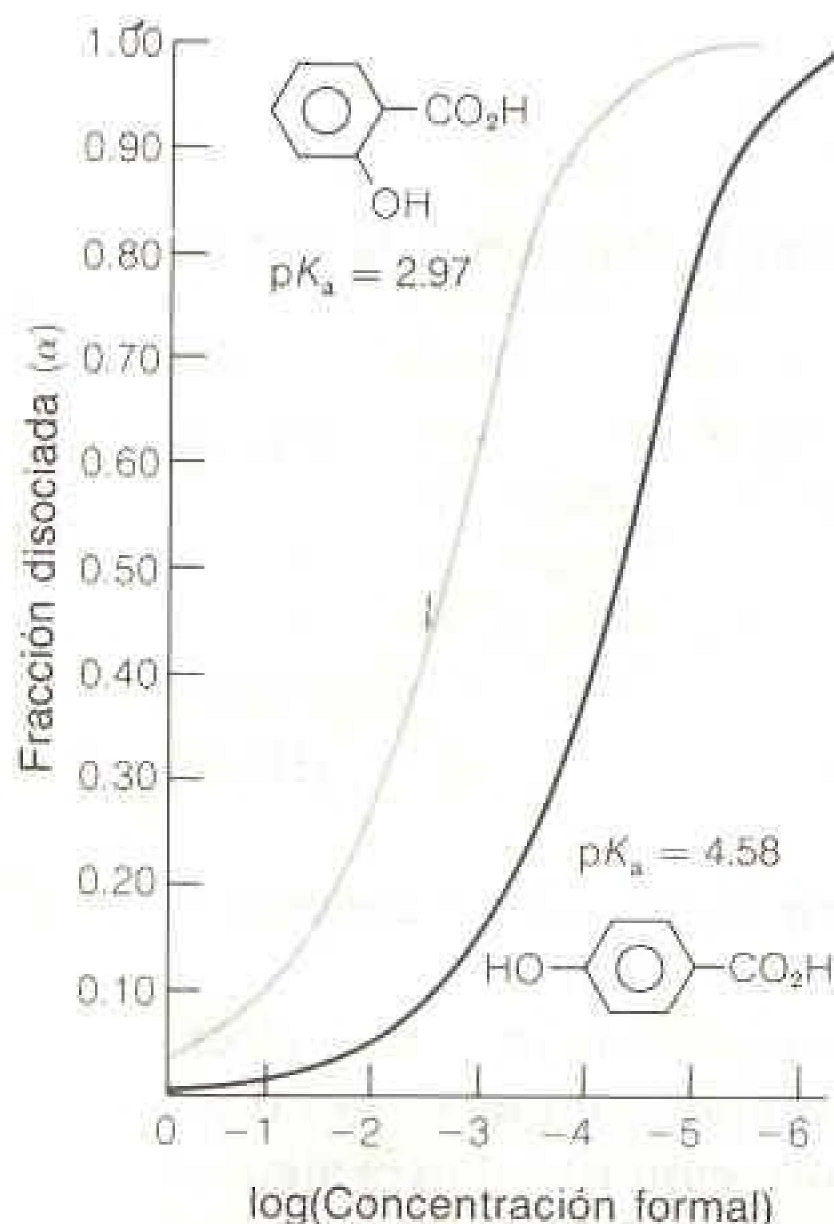


Figura 10-2
La fracción disociada de un electrólito débil aumenta cuando el electrólito se diluye.

El lector podrá descubrir que comete menos errores cuando resuelve una ecuación de segundo grado por aproximaciones sucesivas que cuando lo hace con la fórmula cuadrática. Y siempre puede volverse a esta última cuando las aproximaciones no convergen con rapidez.

Cuando se emplea la fórmula cuadrática (ecuación a), es posible encontrar en ocasiones la condición $b^2 \ll 4ac$. En este caso la raíz x_+ no puede calcularse con exactitud a menos de que la calculadora tenga muchos dígitos significativos.

Por ejemplo, consideremos la ecuación

$$x^2 + 4x + 10^{-10} = 0$$

La solución x_- puede hallarse fácilmente:

$$x_- = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-4 - \sqrt{4^2 - 4(1)(10^{-10})}}{2(1)} \approx \frac{-4-4}{2} = -4$$

Sin embargo, la solución x_+ es difícil de hallar debido a que la diferencia $4^2 - 4 \times 10^{-10}$ dentro del radical es igual a 4 en la mayoría de las calculadoras. Esto genera el resultado erróneo

$$x_+ = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-4 + \sqrt{4^2 - 4(1)(10^{-10})}}{2(1)} = \frac{-4 + 4}{2} = 0 \qquad \text{(erróneo)}$$

Para encontrar el valor correcto de x^+ se emplea la siguiente propiedad de las ecuaciones de segundo grado:

$$x_+ \cdot x_- = \frac{c}{a}$$

Sustituyendo el valor $x_- = -4$, que se calculó fácilmente, se obtiene

$$x_+ \cdot (-4) = \frac{10^{-10}}{1} \Rightarrow x_+ = -2.5 \times 10^{-11} \qquad \text{(el valor correcto)}$$

ácido *o*-hidroxibenzoico se encuentra más disociado que el ácido *p*-hidroxibenzoico con la misma concentración formal. Eso es de esperarse, puesto que el isómero orto es un ácido de mayor fuerza que el isómero para.

Esencia de los Problemas de Ácidos Débiles

Al emprender la búsqueda del pH de una solución de un ácido débil, debe recordarse de inmediato que $[H^+] = [A^-] = x$, y procederse a establecer y resolver la ecuación

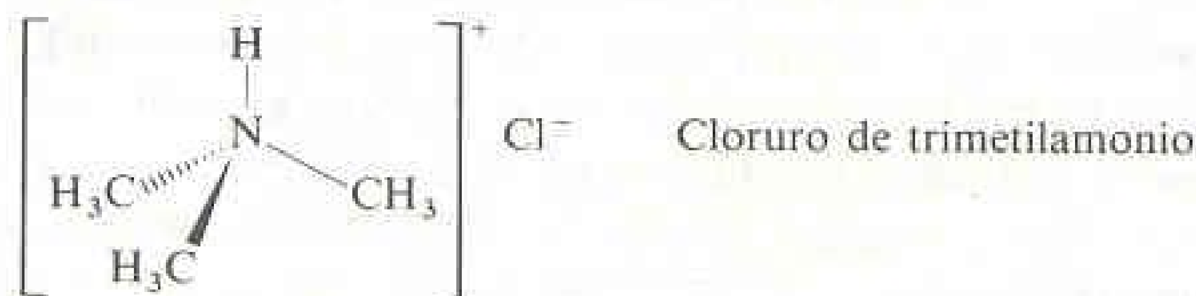
$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{F - x} = K_a \qquad (10\text{-}37)$$

La forma de hacerlo.

donde F es la concentración formal de HA. La aproximación $[H^+] = [A^-]$ deja de ser satisfactoria sólo cuando el ácido se encuentra exageradamente diluido ($\leq 10^{-6}$ M) o cuando es en extremo débil. Ninguna de estas condiciones constituye un problema en la práctica.

EJEMPLO: Un Problema de Ácido Débil

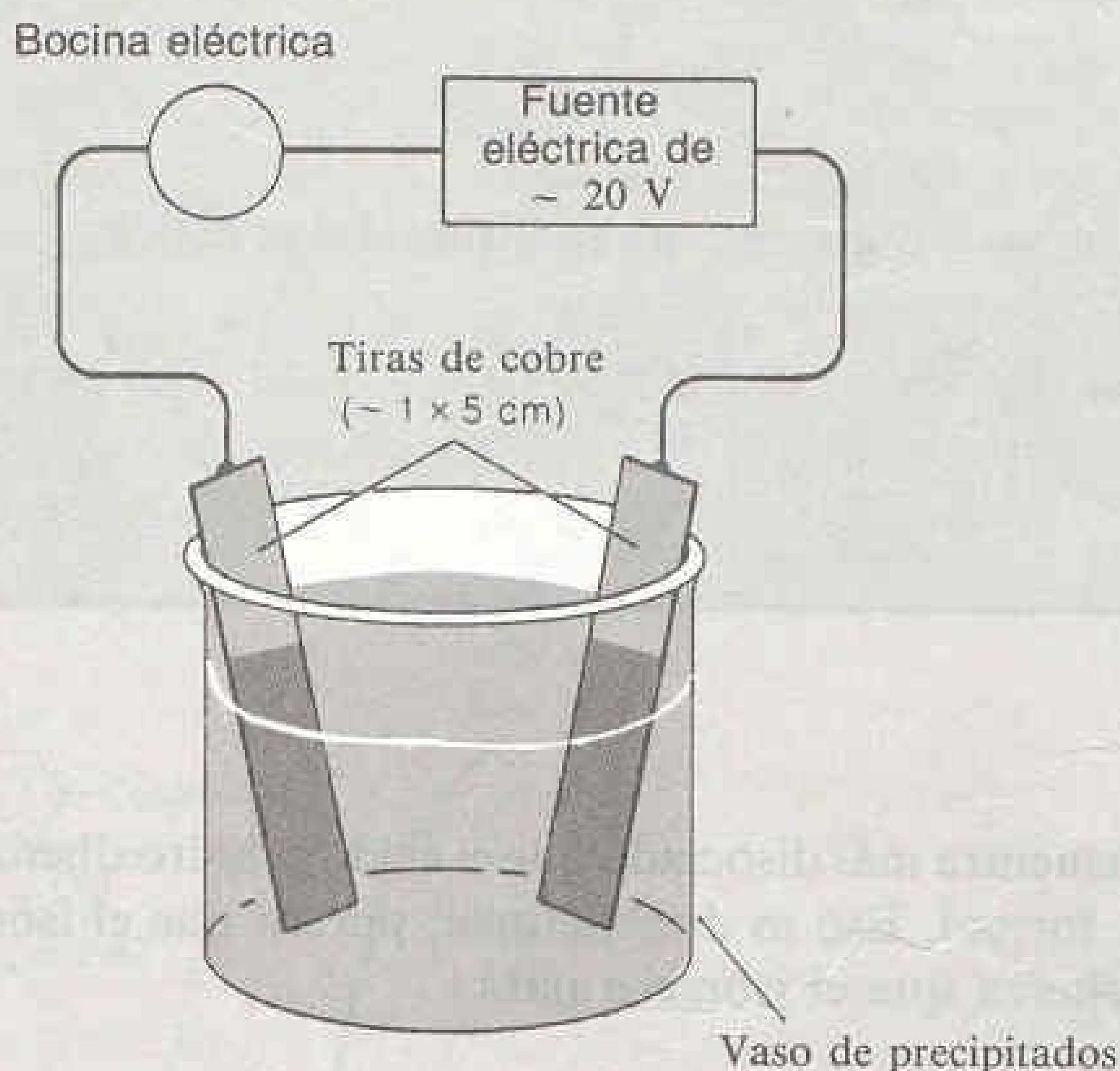
Hallar el pH del cloruro de trimetilamonio 0.100 M.



Primero, debe tenerse presente que las sales de este tipo están *por completo* disociadas en $(CH_3)_3NH^+$ y Cl^-. Luego, debe reconocerse que el ion trimetilamonio es un ácido débil; es el ácido conjugado de la trimetilamina, $(CH_3)_3N$, una base orgánica débil típica. El Cl^- carece de propiedades ácidas o básicas y su presencia debe ignorarse. Al buscar en el Apéndi-

Demostración 10-1 CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTRÓLITOS DÉBILES

La conductividad relativa de electrólitos fuertes y débiles está directamente relacionada con sus respectivos grados de disociación en solución acuosa. Para poner en evidencia la conductividad aquí se utiliza el equipo que se presenta enseguida, aunque la bocina eléctrica podría reemplazarse por cualquier tipo de zumbador o de lámpara eléctricos.[†] El voltaje requerido dependerá del zumbador o la lámpara seleccionados.



Montaje para demostrar la conductividad de las soluciones electrolíticas.

Cuando en el vaso de precipitados se coloca una solución conductora, puede escucharse sonar la bocina. Primero puede demostrarse que el agua destilada o las soluciones de sacarosa no son conductoras. Las soluciones de electrólitos fuertes como NaCl o HCl son conductoras. Se compara la fuerza de los electrólitos fuertes y débiles mostrando que el HCl 1 mM produce un sonido intenso, mientras que el ácido acético no lo produce o produce uno muy débil. Con el ácido acético 1 mM, la intensidad del sonido cambia apreciablemente cuando los electrodos se alejan uno del otro en el vaso de precipitados.[‡]

† La bocina eléctrica utilizada en este experimento es un zumbador piezoeléctrico Radio Shack.

‡ T. R. Rettich, *J. Chem. Ed.*, **66**, 168 (1989), describe un montaje de bajo costo para un experimento cuantitativo sobre conductividad.

ce G, se encuentra el ion trimetilamonio tabulado bajo el nombre de la trimetilamina, pero se representa como ion trimetilamonio. El valor de su pK_a es 9.80, por lo que

$$K_a = 10^{-pK_a} = 1.58 \times 10^{-10}$$

A partir de aquí todo es sencillo:

$$(CH_3)_3NH^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3N + H^+$$

$$\text{F} - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.100 - x} = 1.58 \times 10^{-10}$$

$$x = 3.97 \times 10^{-6}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 5.40$$

10-4 EQUILIBRIOS DE BASES DÉBILES

El tratamiento de las bases débiles es aproximadamente el mismo que el de los ácidos débiles. La notación habitual para la reacción de una base es

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad (10\text{-}16)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (10\text{-}17)$$

Si se supone que la disociación del H_2O es despreciable comparada con la de la Reacción 10-16, entonces puede decirse que la casi totalidad del OH^- en la solución proviene de la Reacción 10-16. Si se plantea $[OH^-] = x$, también se debe expresar $[BX^+] = x$, puesto que cada OH^- viene acompañado por un BH^+. Si la concentración formal de la base ($= [B] + [BH^+]$) se denota por F, se puede plantear

$$[B] = \text{F} - [BH^+] = \text{F} - x \qquad (10\text{-}38)$$

Introduciendo estos valores en la ecuación 10-17, se tiene

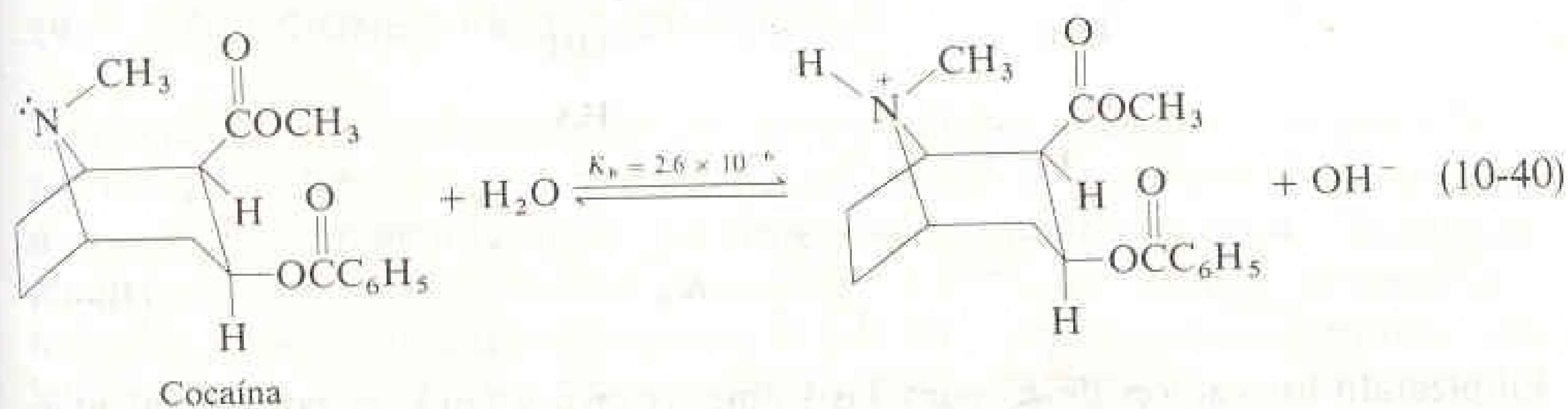
$$K_b = \frac{(x)(x)}{\text{F} - x} \qquad (10\text{-}39)$$

lo cual se parece mucho a un problema de ácido débil, excepto que ahora $x = [OH^-]$.

Los problemas con bases débiles se resuelven por el mismo procedimiento algebraico que los problemas con ácidos débiles, excepto que $K = K_b$ y $x = [OH^-]$.

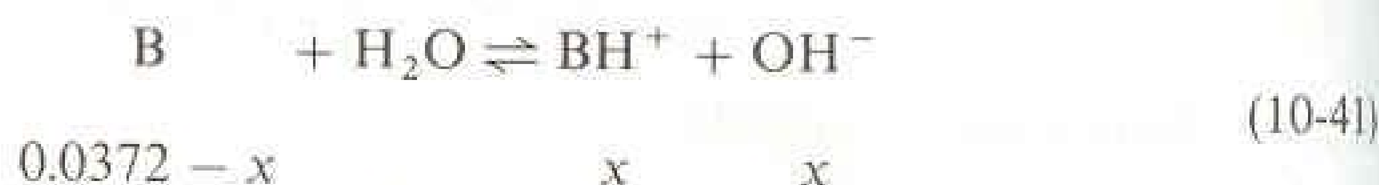
Problema Tipo con una Base Débil

Como ejemplo, consideremos un caso en el que figura la cocaína como base débil.



Cocaína

Si la concentración formal de la cocaína es 0.037 2 M, el problema puede formularse y resolverse como sigue:



$$\begin{array}{lcccc} B & + H_2O \rightleftharpoons & BH^+ & + OH^- \\ 0.0372 - x & & x & x \end{array} \qquad (10\text{-}41)$$

$$\frac{x^2}{0.0372 - x} = 2.6 \times 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad x = 3.1_0 \times 10^{-4} \qquad (10\text{-}42)$$

Pregunta: Con base en el resultado final, ¿se justifica despreciar la disociación del agua como fuente de OH^-? ¿Qué concentración de OH^- produce la disociación de H_2O en esta solución?

Puesto que $x = [OH^-]$, se puede escribir

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}/3.1_0 \times 10^{-4} = 3.2_2 \times 10^{-11} \qquad (10\text{-}43)$$

$$pH = -\log[H^+] = 10.49 \qquad (10\text{-}44)$$

Éste es un valor razonable de pH para una base débil.

¿Qué fracción de la cocaína ha reaccionado con el agua en esta solución? Para una base, la **fracción asociada** α puede definirse como la fracción que ha reaccionado con agua:

Para una base, α es la fracción que ha reaccionado con el agua:

$$\alpha = \frac{[BH^+]}{[B] + [BH^+]}$$

$$\alpha = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]} = \frac{x}{F} = 0.008\,3 \qquad (10\text{-}45)$$

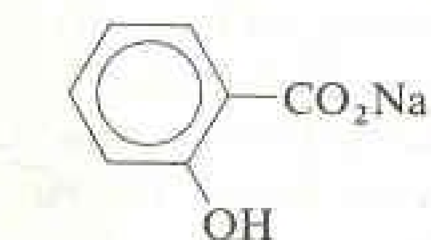
Sólo 0.83% de la base reaccionó.

Repaso de los Ácidos y las Bases Conjugados

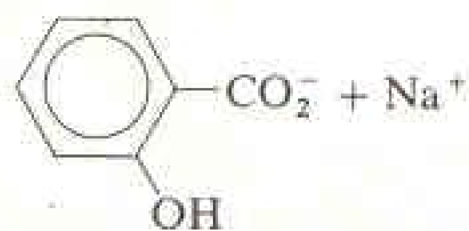
HA y A^- constituyen un par ácido-base conjugado. También lo son BH^+ y B.

Antes se hizo notar que la base conjugada de un ácido débil es una base débil, y que el ácido conjugado de una base débil es un ácido débil. También se dedujo una muy importante relación entre las constantes de equilibrio de un **par ácido-base conjugado**:

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad (10\text{-}23)$$



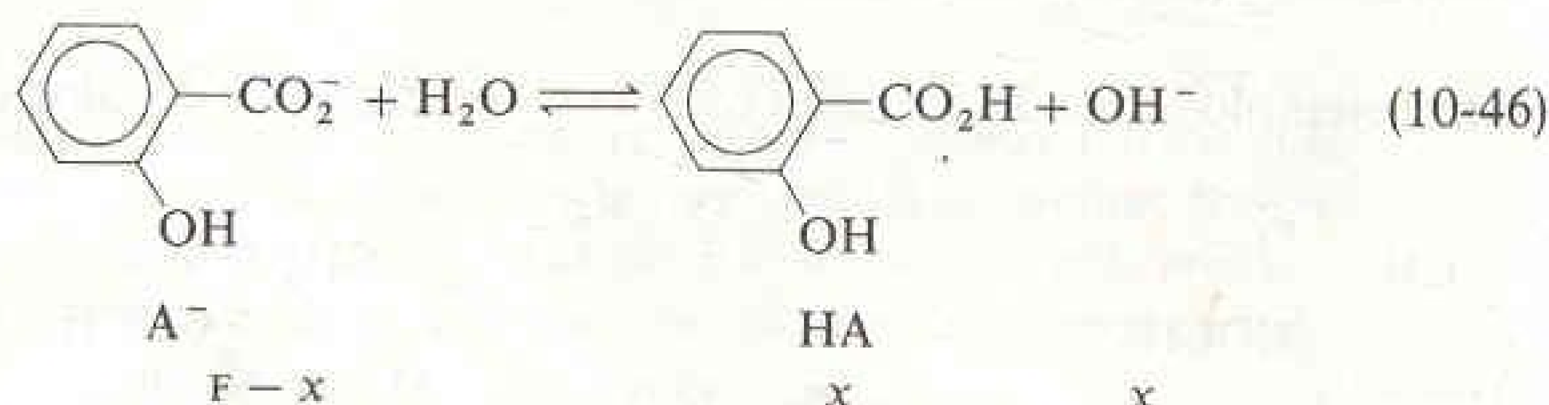
se disocia en



o-Hidroxibenzoato en solución acuosa

En la Secc. 10-3 se consideraron los ácidos *o* y *p*-hidroxibenzoico, designados HA. Ahora consideremos sus bases conjugadas. Por ejemplo, la sal de sodio del *o*-hidroxibenzoato se disuelve y forma el catión Na^+ (el cual carece de propiedades ácido-base) y el anión *o*-hidroxibenzoato, el cual es una base débil.

La química ácido-base del sistema considerado es la reacción del *o*-hidroxibenzoato con el agua:



$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \qquad (10\text{-}47)$$

Empleando los valores de K_a para los isómeros orto y para, es posible calcular los valores de K_b para las bases conjugadas.

Isómeros del ácido hidroxibenzoico	K_a	K_b
orto	1.07×10^{-3}	9.35×10^{-12}
para	2.63×10^{-5}	3.80×10^{-10}

Sustituyendo cada valor de K_b en la ecuación 10-47 y haciendo F = 0.050 0 M, se halla

$$\text{pH del } o\text{-hidroxibenzoato } 0.050\,0 \text{ M} = 7.83$$

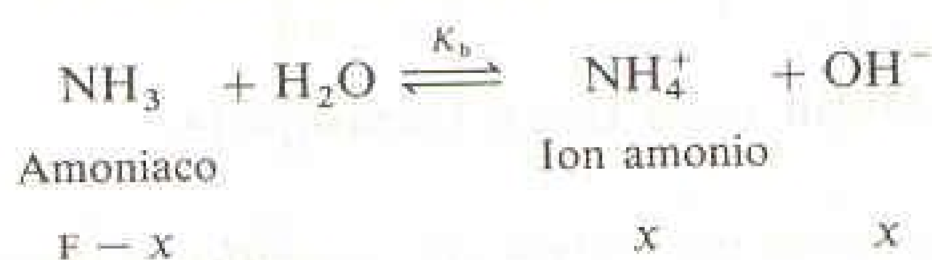
$$\text{pH del } p\text{-hidroxibenzoato } 0.050\,0 \text{ M} = 8.64$$

Éstos son valores razonables de pH para soluciones de bases débiles. Además, como podría sospecharse, la base conjugada del ácido de mayor fuerza es la base más débil.

EJEMPLO: Problema de una Base Débil

Hallar el pH de una solución de amoniaco 0.10 M.

Cuando el amoniaco se disuelve en agua, su reacción es



En el Apéndice G, el ion amonio (NH_4^+) se encuentra tabulado junto al amoniaco. El valor de pK_a para el ion amonio es 9.244. Por lo tanto, el valor de K_b para el NH_3 es

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14.00}}{10^{-9.244}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

Para hallar el pH del NH_3 0.10 M, se plantean y resuelven las ecuaciones

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0.10 - x} = K_b = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 1.3_1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 7.6_1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 11.12$$

10-5 SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Una solución amortiguadora (también llamada solución reguladora, tampón o buffer) es aquella que limita los cambios de pH cuando se le agregan ácidos o bases o cuando se efectúan diluciones. Un **amortiguador, tampón** o **buffer** consiste en una mezcla de un ácido y su base conjugada. La importancia de los tampones en todas las áreas científicas es abrumadora. Los bioquímicos y otros científicos de las ciencias de la vida están particularmente interesados en los tampones debido a que el correcto funcionamiento de cualquier sistema biológico depende en grado

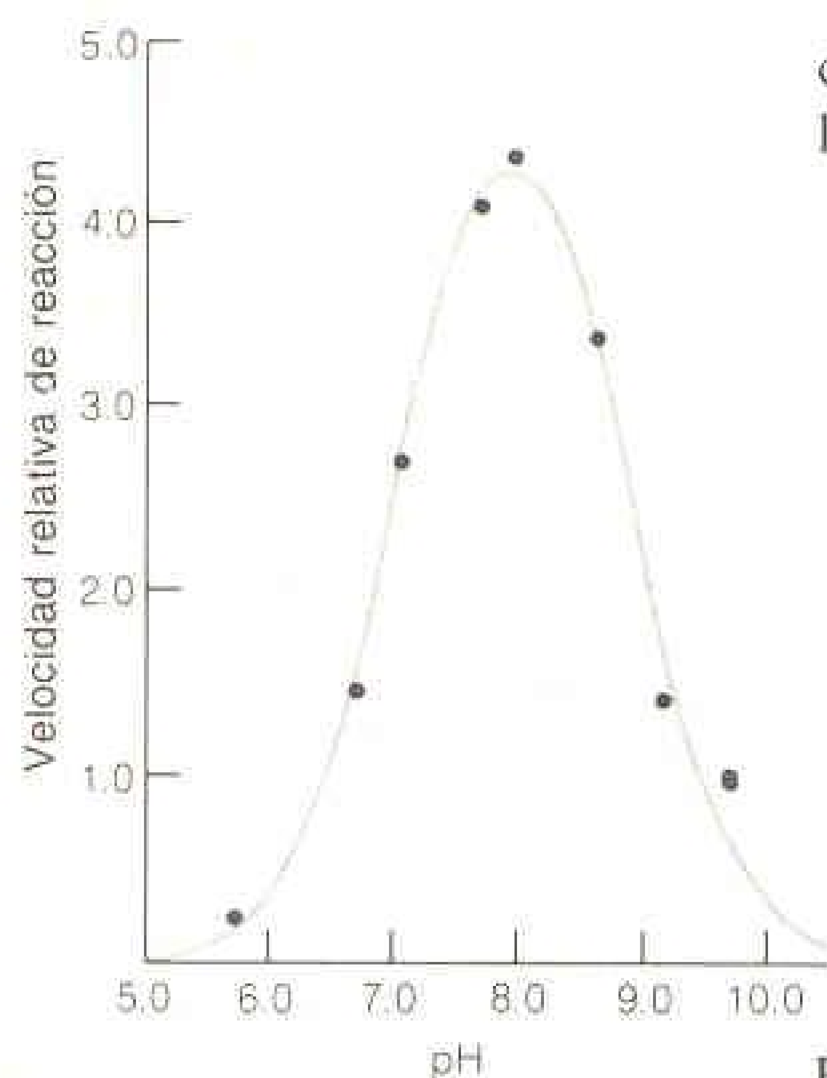
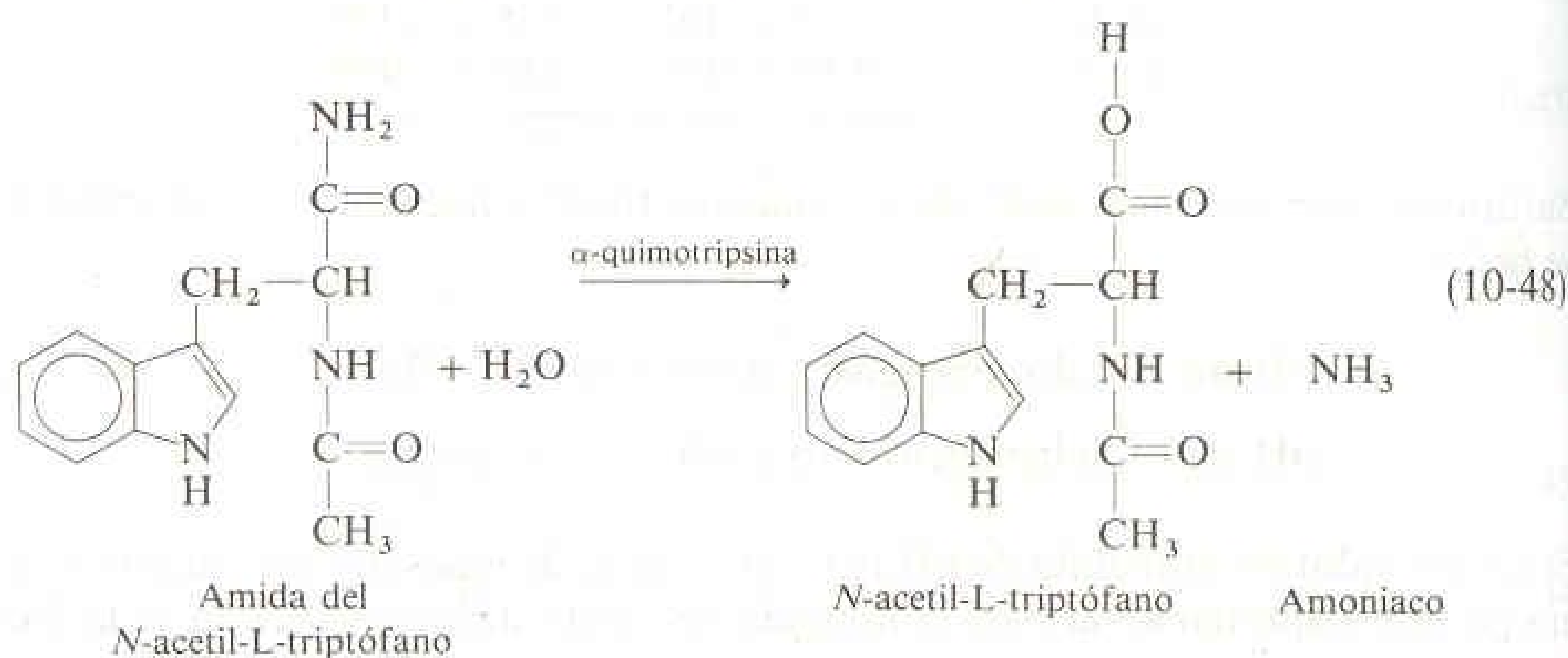


Figura 10-3
Grafica de la dependencia respecto al pH de la rapidez de ruptura del enlace C—N en la Reacción 10-48. [M. L. Bender, G. E. Clement, F. J. Kézdy y H. A. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3680 (1964).]

crítico del pH. Como ejemplo, en la Fig. 10-3 se observa cómo la velocidad de la Reacción 10-48, catalizada por una enzima, depende del pH.



(10-48)

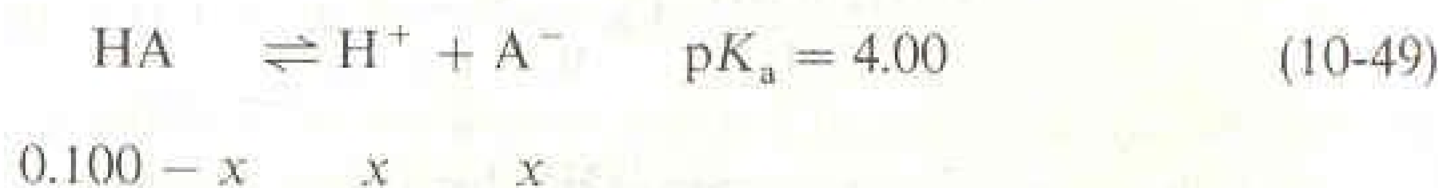
En ausencia de la enzima alfa-quimotripsina, la velocidad de esta reacción es despreciable en el mismo intervalo de pH de 5 a 10. La eficiencia de la enzima depende en gran medida del pH. Para que un organismo sobreviva, es preciso que controle el pH de cada compartimiento subcelular de manera que cada una de sus reacciones catalizadas por enzimas pueda efectuarse con la velocidad apropiada.

Mezcla de un Ácido Débil y su Base Conjugada

Cuando se mezcla un ácido débil con una base débil, las concentraciones son prácticamente las que se mezclaron.

El objetivo de esta sección es demostrar que *cuando se mezclan* A *moles de un ácido débil con* B *moles de su base conjugada, la cantidad de la especie ácida permanece cercana a* A *y la de la especie básica se mantiene en la vecindad de* B. *Casi no se efectúa reacción alguna que modifique una u otra concentración.*

Para comprender el porqué de esto, es necesario considerar las reacciones caracterizadas por K_a y K_b en términos del principio de Le Châtelier. Sea un ácido con $pK_a = 4.00$ y su base conjugada con $pK_b = 10.00$. Enseguida se calcula la fracción del ácido que se disocia en una solución de HA 0.100 M.



$$\underset{0.100-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \qquad pK_a = 4.00 \tag{10-49}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_a \Rightarrow x = 3.11 \times 10^{-3} \tag{10-50}$$

$$\text{Fracción disociada} = \alpha = \frac{x}{F} = 0.031\,1 \tag{10-51}$$

Sólo 3.11% del ácido se disocia en estas condiciones. En 1.00 L de una solución que contiene 0.100 mol de A^-, el grado de reacción de A^- con agua es aún menor.

$$\underset{0.100-x}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad pK_b = 10.00 \tag{10-52}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_b \Rightarrow x = 3.16 \times 10^{-6} \tag{10-53}$$

$$\text{Fracción asociada} = \alpha = \frac{x}{F} = 3.16 \times 10^{-5} \tag{10-54}$$

El ácido HA *puro se disocia muy poco, y si se agrega A^- a la solución, su disociación es aún menor. De manera similar, el A^- no reacciona mucho con el agua, y al agregar un exceso de* HA *reacciona aún menos.* Si al agua se agregan 0.050 mol de A^- y 0.036 mol de HA, la cantidad de A^- se mantendrá muy próxima a 0.050 mol y la de HA muy próxima a 0.036 mol en la solución en equilibrio.

Esta aproximación deja de ser válida en el caso de soluciones diluidas o para valores extremos de pH. La validez de esta aproximación se comprobará más adelante en esta sección.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

La principal fórmula que trata de las soluciones amortiguadoras es la ecuación de Henderson-Hasselbalch, la cual es simplemente otra forma de la expresión de K_a.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\log K_a = \log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Recuérdese que $\log xy = \log x + \log y$.

$$\underbrace{-\log [H^+]}_{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}} \qquad (10\text{-}55)$$

Los nombres de Henderson y Hasselbalch están asociados a la ecuación 10-55 no porque ellos la formularon (no es más que otra forma de expresar la ecuación de equilibrio), sino porque advirtieron que las concentraciones [A⁻] y [HA] pueden igualarse a sus concentraciones formales. Fueron de los primeros en aplicar la ecuación 10-55 a problemas reales.

Siempre que se conozca la razón de las concentraciones del ácido y la base conjugados así como la pK_a del ácido, la ecuación de Henderson-Hasselbalch (10-55) permite conocer el pH de la solución. Si una solución se prepara a partir de una base débil B y su ácido conjugado, una forma análoga de esta ecuación es

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \leftarrow \text{(}pK_a \text{ es de } \textit{éste} \text{ ácido)} \qquad (10\text{-}56)$$

donde pK_a es la constante de disociación del ácido débil BH^+. Las características importantes de las ecuaciones 10-55 y 10-56 son que la base (A^- o B) aparece en el numerador del término logarítmico de ambas ecuaciones y que la constante de equilibrio de la reacción es la K_a del ácido que aparece en el denominador.

> *Desafío*: Demuestre que si no se desprecian los coeficientes de actividad, la forma correcta de la ecuación de Henderson-Hasselbalch es
>
> $$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} \qquad (10\text{-}57)$$

Propiedades de la Ecuación de Henderson-Hasselbalch

En la ecuación 10-55 puede apreciarse que si $[A^-] = [HA]$, entonces $pH = pK_a$.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log 1 = pK_a \qquad (10\text{-}58)$$

Cuando $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$.

Tabla 10-1
Variación del pH con el cambio en $[A^-]/[HA]$

$[A^-]/[HA]$	pH
100:1	$pK_a + 2$
10:1	$pK_a + 1$
1:1	pK_a
1:10	$pK_a - 1$
1:100	$pK_a - 2$

Independientemente de lo compleja que pueda ser una solución, siempre que $pH = pK_a$, se tiene que $[A^-]$ debe ser igual a [HA]. Esto es cierto porque *todos los equilibrios deben satisfacerse simultáneamente en cualquier solución en equilibrio.* Si se tienen diez ácidos y bases diferentes en solución, las diez formas de la ecuación 10-55 deben dar todas el mismo pH, puesto que **sólo puede existir una concentración de H^+ en la solución.**

Otra característica de la ecuación de Henderson-Hasselbalch es que por cada cambio en un orden de magnitud (en una potencia de 10) en el valor de la razón $[A^-]/[HA]$, el pH cambia en una unidad. A medida que la concentración de la base (A^-) aumenta, el pH crece. Si es la concentración del ácido (HA) lo que aumenta, el pH disminuye. Esta característica se presenta en la Tabla 10-1. Para cualquier par ácido-base conjugado, se puede decir por ejemplo que si $pH = pk_a - 1$, diez onceavos de la concentración analítica corresponden a la concentración en la forma HA y un onceavo corresponde a la concentración en la forma A^-.

EJEMPLO: Empleo de la Ecuación de Henderson-Hasselbalch

Se disuelve hipoclorito de sodio (NaOCl, ingrediente activo de la mayoría de los blanqueadores) en una solución amortiguadora a pH 6.20. Hallar el cociente $[OCl^-]/[HOCl]$ en esta solución.

En el Apéndice G se encuentra que para el ácido hipocloroso, HOCl, $pK_a = 7.53$. Dado que se conoce el pH, la razón $[OCl^-]/[HOCl]$ puede calcularse a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$6.20 = 7.53 + \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$-1.33 = \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

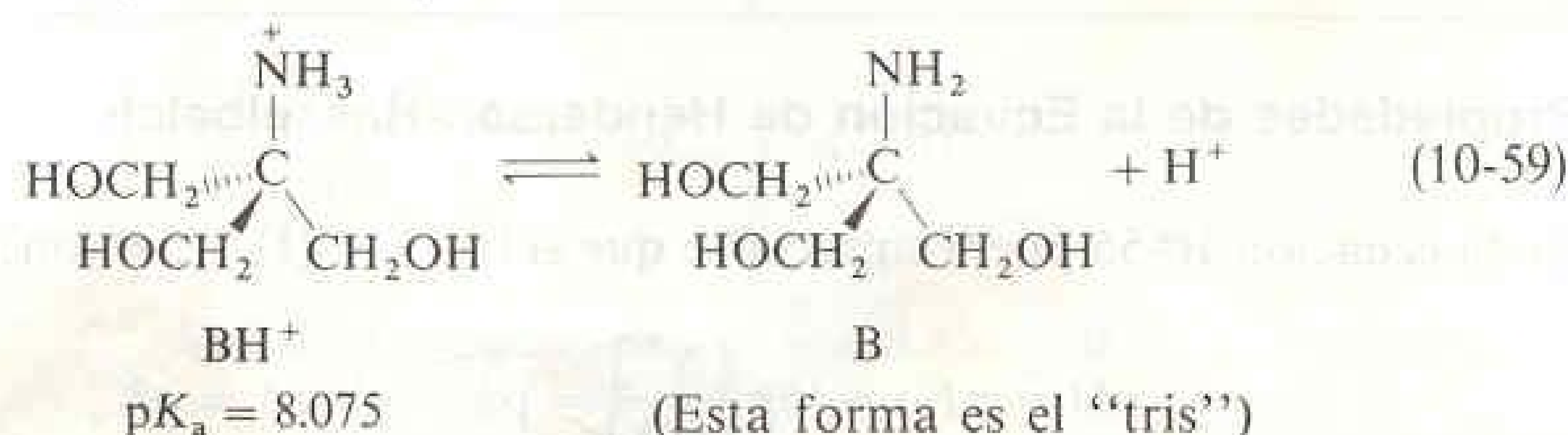
$$10^{-1.33} = 10^{\log([OCl^-]/[HOCl])} = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$0.047 = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

Obsérvese que para encontrar el cociente $[OCl^-]/[HOCl]$ sólo se requiere conocer el pH. No es necesario saber qué otras sustancias hay en la solución, cuánto NaOCl se agregó ni cuál es el volumen de la solución.

Tampones en la Práctica

Para ilustrar el uso de los amortiguadores se presentarán ejemplos con una sustancia tampón ampliamente utilizada a la que se da el nombre común de "tris", una abreviatura de tris(hidroximetil)aminometano.



En el Apéndice G se encuentra que para el ácido conjugado del tris, $pK_a = 8.075$. Un ejemplo de sal que contiene el catión BH^+ es el clorhidrato de tris, cuya forma es realmente BH^+Cl^-. El peso fórmula del tris es 121.136, y el de su clorhidrato es 157.597. Cuando el BH^+Cl^- se disuelve en agua, se disocia completamente en BH^+ y Cl^-.

EJEMPLO: Una Solución Tampón

Hallar el pH de una solución que se prepara disolviendo 12.43 g de tris y 4.67 g de clorhidrato de tris en 1.00 L de agua.

Las concentraciones de B y BH^+ en la solución son

$$[B] = \frac{12.43 \text{ g/L}}{121.136 \text{ g/mol}} = 0.102\,6 \text{ M}$$

$$[BH^+] = \frac{4.67 \text{ g/L}}{157.597 \text{ g/mol}} = 0.029\,6 \text{ M}$$

Suponiendo que las especies mezcladas permanecen en la forma de partida, es posible sustituir estas concentraciones en la ecuación de Henderson-Hasselbalch para obtener el pH.

$$\text{pH} = pK_a + \log\frac{[B]}{[BH^+]} = 8.075 + \log\frac{0.102\,6}{0.029\,6} = 8.61$$

pH = pKa + log[B] - log[BH] → log[BH] = pKa + log[- pH

Obsérvese que *para obtener el* pH *el volumen de solución es irrelevante,* dado que el volumen se cancela en el numerador y el denominador del término logarítmico:

El pH de un tampón es prácticamente independiente del volumen.

$$\text{pH} = pK_a + \log\frac{\text{moles de B/}\cancel{\text{L de solución}}}{\text{moles de BH}^+\text{/}\cancel{\text{L de solución}}}$$

$$= pK_a + \log\frac{\text{moles de B}}{\text{moles de BH}^+} \quad (10\text{-}60)$$

En el ejemplo anterior, el pH sería 8.61 sin importar que el volumen fuera 1.00, 0.63 o 2.41 L.

EJEMPLO: Efecto de Agregar un Ácido a un Tampón

Si se agregan 12.0 mL de HCl 1.00 M a la solución preparada en el ejemplo anterior, ¿cuál será el nuevo pH?

La clave en este problema es tener presente que *cuando se añade un ácido fuerte a una base débil, ambos reaccionan completamente para formar* BH^+. (En el Recuadro 10-2 se presentan más detalles sobre este importante enunciado.) En este ejemplo, se agregan 12.0 mL de HCl 1.00 M, los cuales contienen (0.012 0 L)(1.00 mol/L) = 0.012 0 mol de H^+. Esta cantidad de H^+ consumirá 0.012 0 mol de B para formar 0.012 0 mol de BH^+. Esto se ilustra de manera conveniente en la tabla que sigue:

	B (tris)	+ H^+ (del HCl)	→ BH^+
Moles iniciales:	0.102 6	0.012 0	0.029 6
Moles finales:	0.090 6	—	0.041 6
	(0.102 6 − 0.012 0)		(0.029 6 + 0.012 0)

Esta tabla contiene suficiente información para calcular el pH.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \frac{\text{moles de B}}{\text{moles de BH}^+}$$

$$= 8.075 + \log \frac{0.090\ 6}{0.041\ 6} = 8.41$$

Como se vio antes, el volumen de la solución es irrelevante.

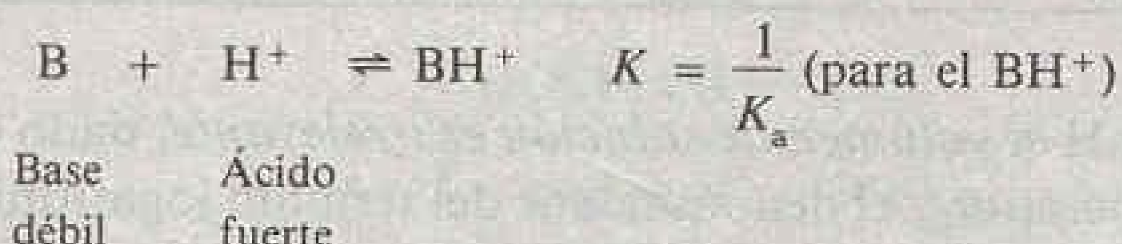
Pregunta: ¿Cambia en la dirección correcta el pH cuando se agrega HCl?

Un tampón limita los cambios en el pH...

El ejemplo anterior demuestra que *el* pH *de un tampón no cambia mucho cuando se le añade un ácido o una base fuertes.* La adición de 12.0 mL de HCl 1.00 M causó un cambio en el pH de 8.61 a 8.41. La adición de 12.0 mL de HCl 1.00

Recuadro 10-2 LAS REACCIONES ENTRE UNA ESPECIE FUERTE Y OTRA DÉBIL SON COMPLETAS

La reacción entre un ácido fuerte y una base débil es esencialmente "completa" debido a que el valor de la constante de equilibrio es grande.

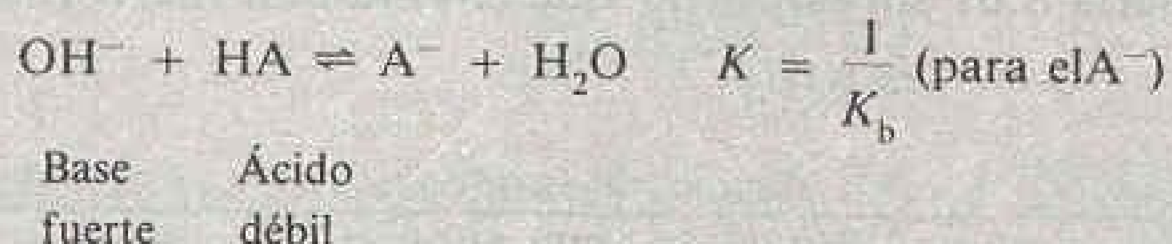


$$\mathrm{B} + \mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \mathrm{BH}^+ \qquad K = \frac{1}{K_a} \text{ (para el BH}^+\text{)}$$

Si B es tris(hidroximetil)aminometano, la constante de equilibrio de la reacción con HCl es

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-8.075}} = 1.2 \times 10^8$$

Una base fuerte reacciona "por completo" con un ácido débil debido a que, otra vez, la constante de equilibrio es muy grande.

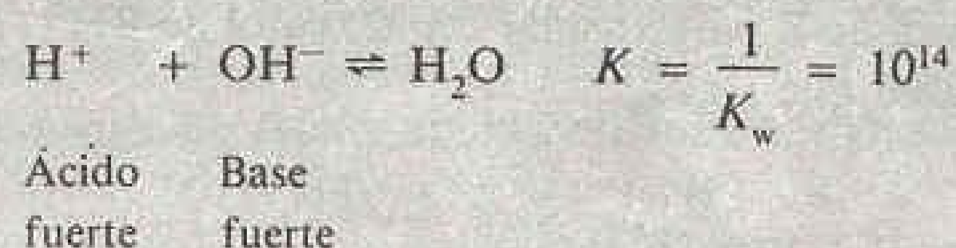


$$\mathrm{OH}^- + \mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{A}^- + \mathrm{H_2O} \qquad K = \frac{1}{K_b} \text{ (para elA}^-\text{)}$$

Si HA es ácido acético, la constante de equilibrio de la reacción con NaOH es

$$K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a \text{ para el HA}}{K_w} \times 1.7 \times 10^9$$

La reacción de un ácido fuerte con una base fuerte es aún más completa que una reacción (fuerte) + (débil):



$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{OH}^- \rightleftharpoons \mathrm{H_2O} \qquad K = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

Si se mezclan un ácido fuerte, una base fuerte, un ácido débil y una base débil, el ácido y la base fuertes reaccionan entre sí hasta que uno de ellos se consume. El remanente del ácido o la base fuertes puede entonces reaccionar con la base o el ácido débiles.

M a 1.00 L de una solución no amortiguada habría causado una baja en el pH hasta 1.93.

Pero, *¿por qué* un tampón se opone a los cambios de pH? Así actúa debido a que el ácido o base fuertes se consumen en su reacción con B o con BH^+. Si se añade HCl a una solución de tris, B se convierte en BH^+. Si se le añade NaOH, BH^+ se convierte en B. Siempre que no se consuman totalmente B o BH^+ (por adición excesiva de HCl o de NaOH), el término logarítmico de la ecuación de Henderson-Hasselbach no cambia mucho, y lo mismo ocurre con el pH. La Demostración 10-2 ilustra cómo funcionan los tampones. Un tampón presenta su máxima capacidad de oponerse a los cambios de pH cuando pH = pK_a. Más adelante se volverá a tocar este punto.

...debido a que consume el ácido o la base agregados.

EJEMPLO: Cálculos para Definir cómo Preparar una Solución Amortiguadora de pH

¿Cuántos mililitros de NaOH 0.500 M deben añadirse a 10.0 g de clorhidrato de tris para tener un pH de 7.60 en un volumen final de 250 mL?

La cantidad de moles que corresponde a 10.0 g de clorhidrato de tris es (10.0 g)(157.597 g/mol) = 0.063 5 mol. Con una tabla se facilita la resolución del problema.

Reacción con OH^-:	BH^+	$+ OH^-$	$\rightarrow$ B
Moles iniciales:	0.063 5	x	—
Moles finales:	$0.063\ 5 - x$	—	x

La ecuación de Henderson-Hasselbalch permite hallar x, puesto que se conocen pH y pK_a:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}$$

$$7.60 = 8.075 + \log \frac{x}{0.063\ 5 - x}$$

$$-0.475 = \log \frac{x}{0.063\ 5 - x}$$

$$10^{-0.475} = \frac{x}{0.063\ 5 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 0.015\ 9 \text{ mol}$$

Esta cantidad de moles de NaOH se encuentra en

$$\frac{0.015\ 9 \text{ mol}}{0.500 \text{ mol/L}} = 0.031\ 8 \text{ L} = 31.8 \text{ mL}$$

Obsérvese que para contestar la pregunta no se utilizó en absoluto el volumen de la solución amortiguadora (250 mL).

Cómo Preparar un Tampón en la Práctica

Si en realidad se desea preparar con tris un tampón de pH 7.60, *no* se hace calculando qué cantidades deben mezclarse. Supóngase que se desea preparar 1.00 L de solución amortiguadora con pH 7.60 que contenga tris 0.100 M. Se dispone de clorhidrato de tris sólido y de NaOH aproximadamente 1 M. Enseguida se indica cómo hacerlo:

1. Se pesa 0.100 mol de clorhidrato de tris y se disuelve en aproximadamente 800 mL de agua en un vaso de precipitados.

Motivos por los que un cálculo puede ser erróneo:

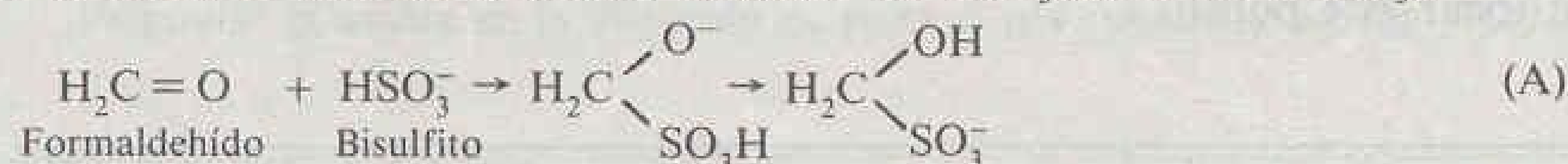
1. Se ignoraron los coeficientes de actividad.
2. La temperatura no es la correcta.

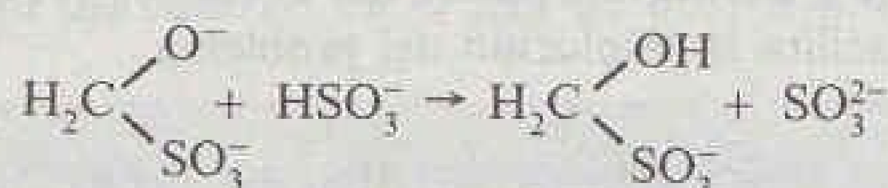
Demostración 10-2 CÓMO FUNCIONAN LOS TAMPONES

Un tampón opone resistencia a los cambios de pH puesto que sus constituyentes consumen el ácido o la base que se agregan. A medida que el tampón se consume, la resistencia que opone a los cambios de pH disminuye. En este experimento,[†] se prepara una mezcla en la cual la razón molar HSO_3^-: SO_3^{2-} es aproximadamente 10:1. Dado que para el HSO_3^- $pK_a = 7.2$, el pH de la solución es aproximadamente

$$pH = pK_a + \log \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 7.2 + \log \frac{1}{10} = 6.2$$

Al añadir formaldehido a la solución, la reacción neta es el consumo del HSO_3^-, pero no del SO_3^{2-}.





(En la secuencia (A), el bisulfito se consume directamente. En la secuencia (B), la reacción neta es la destrucción de HSO_3^-, sin cambio en la concentración de SO_3^{2-}.)

Es posible elaborar una tabla que muestre cómo debe cambiar el pH a medida que reacciona el HSO_3^-.

Porcentaje de reacción efectuada	$[SO_3^{2-}]:[HSO_3^-]$	pH calculado
0	1:10	6.2
90	1:1	7.2
99	1:0.1	8.2
99.9	1:0.01	9.2
99.99	1:0.001	10.2

[†] F. B. Dutton y G. Gordon, en H. N. Alyea y F. B. Dutton, comps., *Tested Demonstrations in Chemistry* 6a. ed. (Easton, Pa.: Journal of chemical Education, 1965), pág. 147; R. L. Barrett, *J. Chem. Ed.*, **32**, 78 (1955). Un experimento de cinética y una explicación más detallada del mecanismo de esta reacción pueden consultarse en M. G. Burnett, *J. Chem. Ed.*, **59**, 160 (1982) y P. Warneck, *J. Chem. Ed.*, **66**, 334 (1989).

3. Las aproximaciones [HA] = FHA y [A⁻] = FA están equivocadas.
4. El valor de pK_a para el tris en las tablas consultadas no es el que se obtendría en el laboratorio.
5. Se cometió algún error aritmético en algún paso del cálculo.

2. Se sumergen electrodos para la medición del pH y se vigila la variación de este último.
3. Se añade NaOH hasta que el pH alcance exactamente 7.60.
4. La solución se transfiere a un matraz volumétrico y se lava el vaso de precipitados con algunas porciones de agua. Los lavados se añaden al contenido del matraz volumétrico.
5. Se diluye hasta el aforo y se homogeneiza.

No se mezclan cantidades calculadas, aunque un cálculo rápido es útil para tener alguna idea de la cantidad que se requiere.

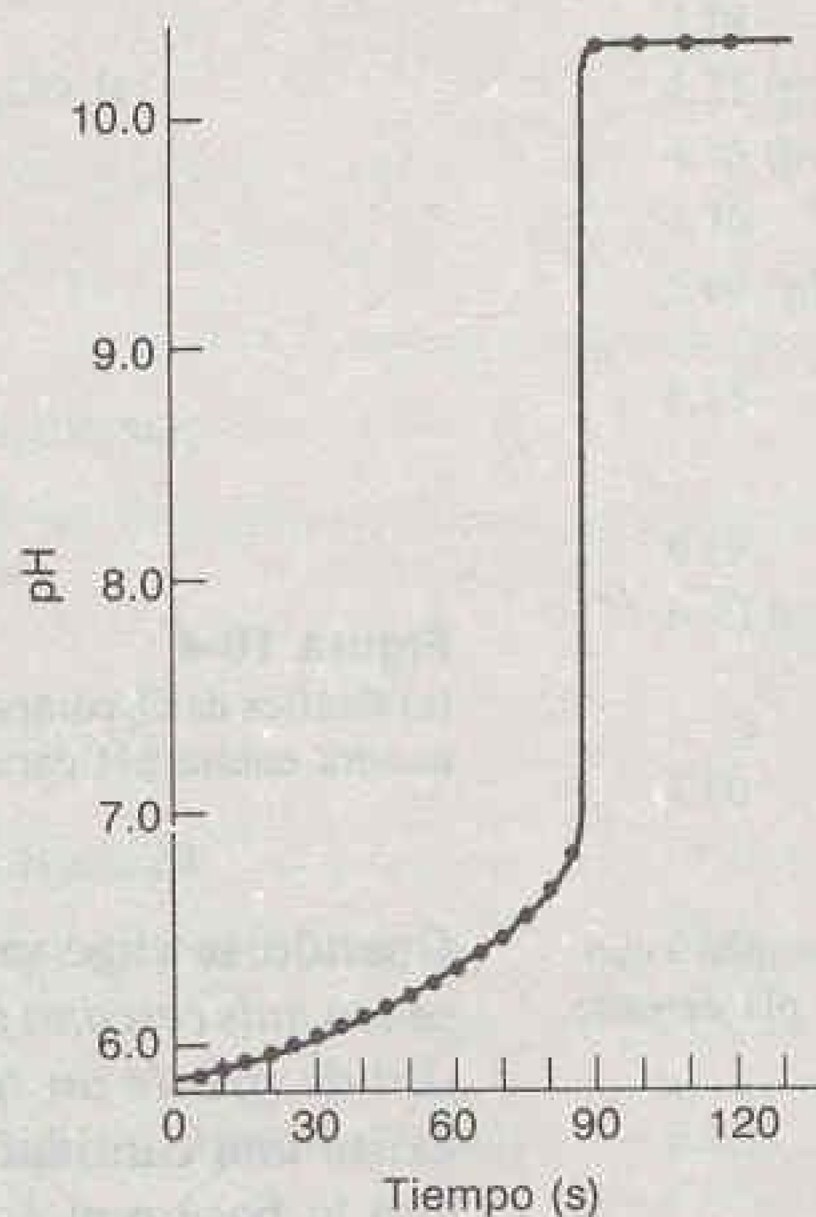
Capacidad tamponadora

La **capacidad tamponadora,** β, también llamada **índice de amortiguado,** se define como

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH} \qquad (10\text{-}61)$$

Es posible observar que cuando la reacción se ha completado en un 90% el pH debe incrementarse apenas en una unidad. En el siguiente 9% de la reacción, el pH debe aumentar otra unidad. Al final de la reacción, el cambio en el pH debe ser muy brusco.

En la reacción cronometrada del formaldehído, éste se añade a una solución que contiene HSO_3^-, SO_3^{2-} y fenolftaleína como indicador. La fenolftaleína es incolora a pH menor de ~ 8.5 y roja por arriba de este pH. Lo que se observa es que la solución permanece incolora durante más de un minuto. De repente, el incremento del pH se dispara y la solución se vuelve rosa. El seguimiento del pH con un electrodo de vidrio dio los resultados que se presentan en la figura.



Gráfica del pH en función del tiempo en la reacción cronometrada del formaldehído

Procedimiento: Todas las soluciones deben ser de preparación reciente. Se prepara una solución de formaldehído diluyendo 9 mL del compuesto al 37% (p/p) en 100 mL. Se disuelven 1.5 g de $NaHSO_3$ y 0.18 g de Na_2SO_3 en 400 mL de agua, y se agrega 1 mL de solución del indicador fenolftaleína (Tabla 11-3). Se agregan 23 mL de la solución de formaldehído a la solución amortiguadora, agitando vigorosamente para iniciar la reacción cronometrada. El tiempo de reacción puede modificarse cambiando las condiciones de temperatura, concentraciones o volúmenes.

donde C_a y C_b son las cantidades (en moles por litro) de ácido o base fuertes que se requieren para producir un cambio de una unidad en el pH. La capacidad tamponadora es un número positivo. Cuanto más grande sea el valor de β, tanto mejor se opone la solución a los cambios en el pH.

En la parte superior de la Fig. 10-4 se presenta una gráfica de C_b en función del pH para una solución que contiene HA 0.100 F y con $pK_a = 5.00$. La ordenada (C_b) es la concentración formal de la base fuerte que se requiere mezclar con HA 0.100 F para obtener el pH indicado. Por ejemplo, una solución con OH^- 0.050 F y HA 0.100 F tiene pH de 5.00 (ignorando los coeficientes de actividad).

En la gráfica inferior de la Fig. 10-4 se presenta la capacidad tamponadora contra el pH para el mismo sistema constituido por HA y la base fuerte. La curva inferior de la Fig. 10-4 es la derivada de la curva superior. La característica más sobresaliente de la capacidad tamponadora es que alcanza un valor máximo cuando pH = pK_a. Esto es, una solución amortiguadora es más eficaz para oponerse a los cambios en el pH cuando pH = pK_a (o sea, cuando [HA] = [A^-]).

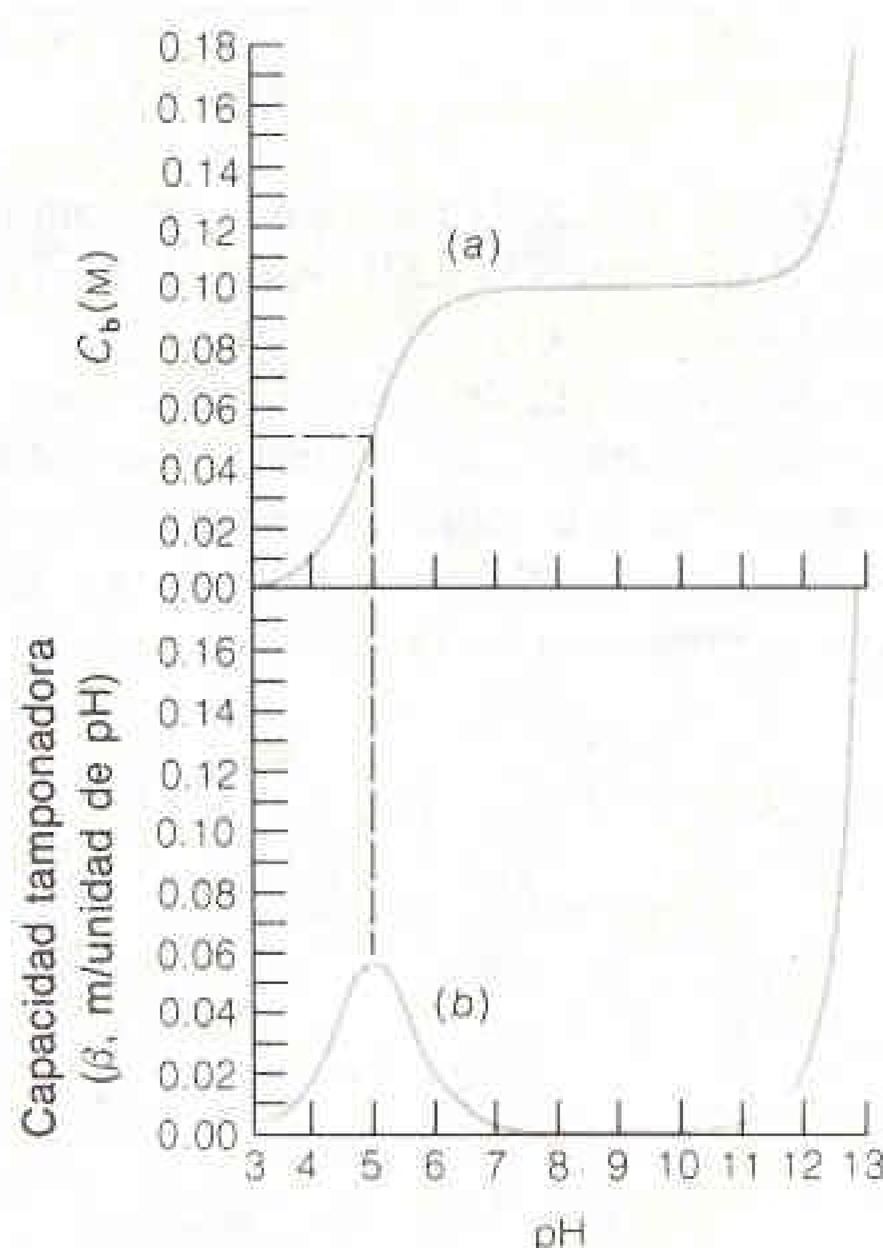


Figura 10-4
(a) Gráfica de C_b contra pH para una solución de HA 0.100 M con pK_a = 5.00. (b) Capacidad tamponadora contra pH para el mismo sistema. Esta curva es la derivada de la curva (a).

Debe elegirse un tampón cuyo pK_a sea cercano al pH deseado.

Cuando se elige un tampón para un experimento, debe buscarse uno cuyo pK_a sea *lo más cercano posible al* pH *que se requiere. Suele considerarse que el intervalo útil de* pH *de un tampón es* $pK_a \pm 1$ *unidad de* pH. Fuera de este intervalo, no existe una cantidad suficiente ya sea de ácido o de base fuertes para reaccionar con la base o el ácido que se agregan. Es claro que la capacidad tamponadora puede incrementarse elevando la concentración de sus constituyentes.

La curva de capacidad tamponadora de la Fig. 10-4 continúa hacia arriba para valores altos de pH (y también continúa para pH pequeños, pero esto no se ve en la figura), sencillamente porque existe una concentración elevada de OH^-. La adición de una pequeña cantidad de ácido o de base a una cantidad grande de OH^- (o de H^+) no tendrá un efecto apreciable sobre el pH. Una solución de pH alto es bien amortiguada por el par ácido-base conjugado H_2O/OH^-. Una solución de pH bajo es bien amortiguada por el par ácido-base conjugado H_3O^+/H_2O.

En la Tabla 10-2 se presentan los valores de pK_a para varios tampones comunes utilizados extensamente en bioquímica. La medición del pH con el electrodo de vidrio, y los tampones utilizados por el U.S. National Institute of Standards and Technology para definir la escala de pH, se describen en el Cap. 15.

Limitaciones de los Tampones

Efecto de los Coeficientes de Actividad

La ecuación *correcta* de Henderson-Hasselbalch, 10-57, incluye los coeficientes de actividad. Uno de los principales motivos por los cuales los valores de pH calculados no concuerdan del todo con los valores medidos experimentalmente es la omisión de los coeficientes de actividad. Estos coeficientes también indican que el pH de un tampón depende de la fuerza iónica. La adición de una sal inerte (como

Tabla 10-2
Estructura y valores de pK_a de algunos tampones comunes

Nombre	Estructura	pK_a (~ 25 C)	Peso fórmula
Ácido fosfórico	H_3PO_4	2.15 (pK_1)	97.995
Ácido cítrico	$HO_2CCH_2\overset{OH}{\underset{CO_2H}{C}}CH_2CO_2H$	3.13 (pK_1)	160.013
Ácido fórmico	HCO_2H	3.74	46.026
Ácido succínico	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	4.21 (pK_1)	118.089
Ácido cítrico	H_2(citrato)$^-$	4.76 (pK_2)	160.013
Ácido acético	CH_3CO_2H	4.76	68.029
Ácido succínico	**H**(succinato)$^-$	5.64 (pK_2)	118.089
Ácido 2-(*N*-morfolino)etanosulfónico (MES)	$O\langle\ \rangle\overset{+}{N}HCH_2CH_2SO_3^-$ (anillo de morfolina)	6.15	195.240
Ácido cacodílico	$(CH_3)_2AsO_2H$	6.19	153.033
Ácido cítrico	**H**(citrato)$^{2-}$	6.40 (pK_3)	160.013
Ácido *N*-2-acetamidoiminodiacético (ADA)	$H_2N\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CO_2^-)(CH_2CO_2H)$	6.60	190.156
1,3-Bis[tris(hidroximetil)metilamino]propano (BIS-TRIS propano)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_2(CH_2)_3NHC(CH_2OH)_3$	6.80	283.345
Piperazina-N-N′-bis(ácido 2-etanosulfónico) (PIPES)	$^-O_3SCH_2CH_2\overset{+}{N}H\langle\ \rangle H\overset{+}{N}CH_2CH_2SO_3^-$ (anillo de piperazina)	6.80	302.373
Ácido *N*-2-acetamido-2-aminoetanosulfónico (ACES)	$H_2N\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2SO_3^-$	6.90	182.200
Ácido 3-(*N*-morfolino)-2-hidroxipropanosulfónico (MOPSO)	$O\langle\ \rangle N^+HCH_2\overset{OH}{C}HCH_2SO_3^-$ (anillo de morfolina)	6.95	225.265
Clorhidrato de imidazol	$H\overset{+}{N}$–anillo de imidazol–NH Cl^-	6.99	104.539
Ácido 3-(*N*-morfolino)propanosulfónico (MOPS)	$O\langle\ \rangle\overset{+}{N}HCH_2CH_2CH_2SO_3^-$ (anillo de morfolina)	7.20	209.266
Ácido fosfórico	$H_2PO_4^-$	7.20 (pK_2)	97.995
Ácido *N*-tris(hidroximetil) metil-2-aminoetanosulfónico (TES)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2SO_3^-$	7.50	229.254
Ácido *N*-2-hidroxietilpiperazina-*N*′-2-etanosulgónico (HEPES)	$HOCH_2CH_2N\langle\ \rangle\overset{+}{N}HCH_2CH_2SO_3^-$ (anillo de piperazina)	7.56[†]	238.308
Ácido *N*-2-hidroxietilpiperazina-*N*′-3-propanosulfónico (HEPPS)	$HOCH_2CH_2N\langle\ \rangle\overset{+}{N}HCH_2CH_2CH_2SO_3^-$ (anillo de piperazina)	8.00	252.335
N-Tris(hidroximetil)metilglicina (TRICINE)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2CO_2^-$	8.15	179.173

(continúa)

Tabla 10-2 *(continuación)*

Nombre	Estructura	pK_a (~25°C)	F Peso fórmula
Clorhidrato de glicinamida	$H_3\overset{+}{N}CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}NH_2 \quad Cl^-$	8.20	110.543
Clorhidrato de tris(hidroximetil)aminometano (clorhidrato de TRIS)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}\mathbf{H}_3 \quad Cl^-$	8.08	157.597
N-*N*-Bis(2-hidroxietil)glicina (BICINE)	$(HOCH_2CH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CO_2^-$	8.35	163.174
Glicilglicina	$H_3\overset{+}{N}CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}NHCH_2CO_2^-$	8.40	132.119
Ácido bórico	$B(OH)_3$	9.24 (pK_1)	61.833
Ácido ciclohexilaminoetanosulfónico (CHES)	$C_6H_{11}\text{—}\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2SO_3^-$	9.50	207.294
Ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS)	$C_6H_{11}\text{—}\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	10.40	221.321
Ácido fosfórico	HPO_4^{2-}	12.35 (pK_3)	97.995
Ácido bórico	$OB(OH)_2^-$	12.74 (pK_2)	61.833

Nota: Se presenta la forma protonada de cada molécula. Los átomos de hidrógeno ácidos se indican en letra **negrilla.** Varios tampones de esta tabla se utilizan mucho en investigación biomédica debido a su relativamente débil capacidad de formar complejos metálicos y a su inocuidad fisiológica [C. L. Bering, *J. Chem. Ed.*, **64**, 803 (1987)]. Sin embargo, los tampones ADA, BICINE, ACES y TES tienen mayor capacidad complejante de lo que antes se pensaba [R. Nakon y C. R. Krishnamoorthy, *Science*, **221**, 749 (1983)]. Una nueva serie de tampones de lutidina para el intervalo de pH 3 a 8 con muy limitada capacidad de formar compuestos de coordinación con los metales ha sido descrita por U. Bips, H Elias, M. Hauröder, G. Kleinhaus, S. Pfeifer y K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.*, **22**, 3862 (1983).

† D. Feng, W. F. Koch y Y. C. Wu, *Anal. Chem.*, **61**, 1400 (1989) exponen la dependencia de la disociación ácida respecto a la temperatura y la fuerza iónica en el caso del HEPES.

El cambio de fuerza iónica modifica el pH.

NaCl) cambia el pH del tampón. Este efecto puede llegar a ser significativo en el caso de las especies fuertemente cargadas, como citrato o fosfato. Cuando una solución de fosfato 0.5 M (cuyo pH es 6.6) se diluye hasta 0.05 M, el pH se eleva a 6.9. Éste es un efecto muy significativo de cambiar la fuerza iónica.

Efecto de la Temperatura

El cambio de temperatura modifica el pH.

La mayoría de los tampones presentan una notable dependencia de su valor de pK_a respecto a la temperatura. El tris tiene una dependencia excepcionalmente grande; en la vecindad de la temperatura ambiente, es de alrededor de −0.031 unidad de pK_a por grado. Una solución de tris preparada para tener pH 8.08 a 25°C tiene pH ≈ 8.7 a 4°C y pH ≈ 7.7 a 37°C.

Cuando las Cantidades de Especies en Equilibrio no son Iguales a las que se Mezclaron

En soluciones diluidas o para valores extremos de pH, las cantidades de especie en solución no son las que se añadieron.

En una solución diluida o cuando el pH se sitúa en sus valores extremos, las concentraciones molares de HA y A^- en la solución ya no son iguales a sus concentraciones

formales. Ello puede apreciarse como sigue. Supóngase que se mezclan F_{HA} moles de HA y F_A moles de A^-. Los equilibrios son

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \tag{10-62}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b \tag{10-63}$$

La Reacción 10-62 reduce la concentración de HA, y la Reacción 10-63 la incrementa. Por cada mol de H^+ producido por la Reacción 10-62, HA disminuye en un mol. Por cada mol de OH^- producido por la Reacción 10-63, HA aumenta en un mol. De este modo, la concentración total de HA en la solución es

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] + [OH^-] \tag{10-64}$$

(En la ecuación 10-64 se desprecia cualquier contribución de la disociación de H_2O a las concentraciones de H^+ y OH^-.) Con un razonamiento similar se puede escribir

$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] - [OH^-] \tag{10-65}$$

Hasta ahora, en los cálculos se ha supuesto que $[HA] \approx F_{HA}$ y $[A^-] \approx F_A$, y estos valores se han utilizado en la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Un procedimiento más riguroso consiste en utilizar los valores dados por las ecuaciones 10-64 y 10-65. Se aprecia que si F_{HA} o F_A son pequeñas o cuando $[H^+]$ o $[OH^-]$ son grandes, las aproximaciones $[HA] \approx F_{HA}$ y $[A^-] \approx F_A$ no son satisfactorias. En las soluciones ácidas, $[H^+] \gg [OH^-]$, por lo que $[OH^-]$ puede despreciarse en las ecuaciones 10-64 y 10-65. En las soluciones básicas es $[H^+]$ la que puede despreciarse.

EJEMPLO: Preparación de un Tampón Diluido con un Ácido Moderadamente Fuerte

¿Qué pH se tendrá si 0.010 0 mol de HA (con $pK_a = 2.00$) y 0.010 0 mol de A^- se disuelven en agua para hacer 1.00 L de solución?

Puesto que la solución será ácida ($pH \approx pK_a = 2.00$), es posible despreciar los términos $[OH^-]$ en las ecuaciones 10-64 y 10-65. Si se plantea $[H^+] = x$, puede utilizarse la ecuación de disociación (K_a) para calcular el valor de $[H^+]$.

$$\begin{array}{ccccc} HA & \rightleftharpoons & H^+ & + & A^- \\ 0.010\,0 - x & & x & & 0.010\,0 + x \end{array}$$

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(0.010\,0 + x)}{(0.010\,0 - x)} = 10^{-2.00} \quad \Rightarrow \quad x = 0.004\,14 \text{ M}$$

$$pH = -\log[H^+] = 2.38$$

Las concentraciones de HA y A^- no son las que sirvieron para preparar la mezcla:

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] = 0.005\,86 \text{ M}$$

$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] = 0.014\,1 \text{ M}$$

En este ejemplo, el HA no es suficientemente débil y las concentraciones son demasiado bajas para que HA y A^- sean iguales a sus concentraciones formales.

La ecuación de Henderson-Hasselbalch es una expresión exacta. Es simplemente otra forma de la expresión del equilibrio K_a, la cual también es exacta siempre. Lo que constituye una aproximación son los dos planteamientos $[HA] \approx F_{HA}$ y $[A^-] \approx F_A$.

La ecuación de Henderson-Hasselbalch (que incluye los coeficientes de actividad) *siempre* es válida.

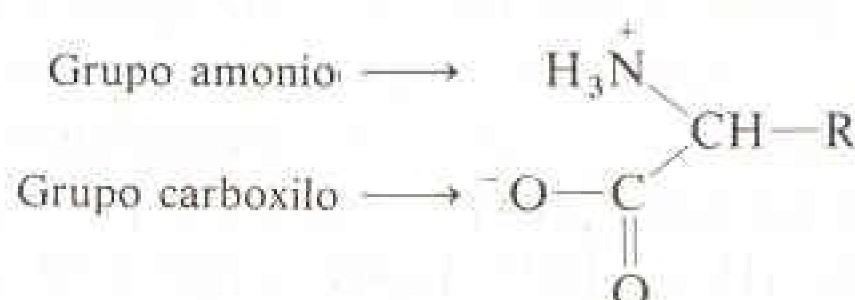
Resumen sobre los Tampones

Una solución amortiguadora, buffer o tampón consiste en la mezcla de un ácido débil y su base conjugada. Esta solución es más eficaz cuando pH $\approx$ pK_a. Dentro de un intervalo razonable de concentración, el pH de un tampón es casi independiente de esta última. Una solución amortiguadora se opone a los cambios en el pH debido a que reacciona con los ácidos y las bases que se añaden. Cuando se añade demasiado ácido o base, el tampón se consume y deja de limitar los cambios en el pH.

10-6 ÁCIDOS Y BASES DIPRÓTICOS

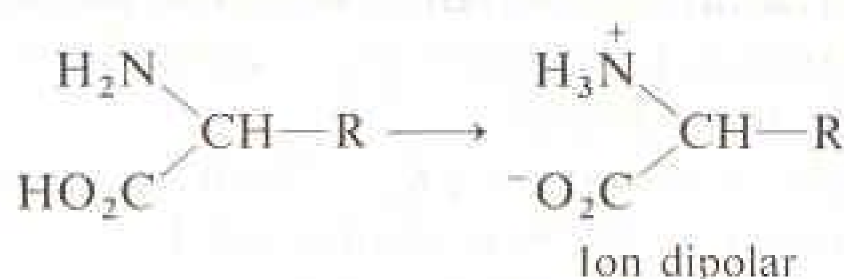
Los ácidos y bases **polipróticos** son aquellos que pueden ceder o recibir (respectivamente) más de un protón. Los 20 aminoácidos comunes, los cuales constituyen los elementos de construcción de las proteínas, son todos polipróticos. La mayoría de ellos son **dipróticos**, lo cual significa que su química ácido-base implica dos protones.

La estructura general de los **aminoácidos** naturales es



donde R es un grupo que difiere en cada compuesto. El grupo carboxilo, aquí representado en su forma ionizada (básica), es un ácido de mayor fuerza que el grupo amonio. Por tal motivo, la forma no ionizada se reestructura espontáneamente para formar el **ion dipolar** o **zwitterión** (también llamado **híbrido**):

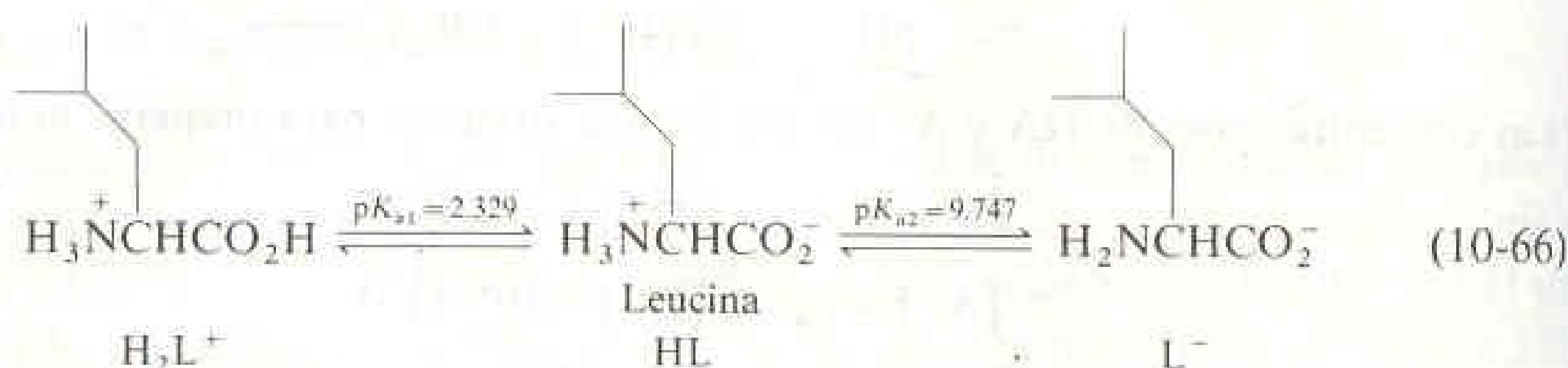
Un *ion dipolar* (zwitterion o híbrido) es una molécula con grupos de carga positiva y negativa.



A pH bajo, tanto el grupo amonio como el carboxilo se encuentran protonados. A pH alto, ninguno de los dos está protonado. En la Tabla 10-3 se enumeran las constantes de acidez de los aminoácidos, donde cada compuesto se representa en su forma totalmente protonada.

En esta exposición, como ejemplo específico se considera el aminoácido leucina, que aquí se simboliza HL.

En la leucina, la cadena lateral es $(CH_3)_2CHCH_2$-.



Se acostumbra omitir el subíndice a en K_{a1} y K_{a2}. El subíndice b siempre se escribe en K_{b1} y K_{b2}.

Las constantes de equilibrio corresponden a las siguientes reacciones:

$$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+ \qquad K_{a1} = K_1 \tag{10-67}$$

$$HL \rightleftharpoons L^- + H^+ \qquad K_{a2} = K_2 \tag{10-68}$$

$$L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^- \qquad K_{b1} \tag{10-69}$$

$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_{b2} \tag{10-70}$$

Tabla 10-3
Constantes de disociación ácida de aminoácidos

Aminoácido	Estructura[†]	Ácido carboxílico[‡]	Grupo amonio[‡]	Sustituyente[‡]
Alanina	NH_3^+–CH(–CH_3)–CO_2H	$pK_a = 2.348$	$pK_a = 9.867$	
Arginina	NH_3^+–CH(–$CH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2$)–$CO_2H$	$pK_a = 1.823$	$pK_a = 8.991$	($pK_a = 12.48$)
Asparagina	NH_3^+–CH(–$CH_2C(=O)NH_2$)–CO_2H	$pK_a = 2.14$[§]	$pK_a = 8.72$[§]	
Ácido aspártico	NH_3^+–CH(–CH_2CO_2H)–CO_2H	$pK_a = 1.990$	$pK_a = 10.002$	$pK_a = 3.900$
Cisteína	NH_3^+–CH(–CH_2SH)–CO_2H	($pK_a = 1.71$)	$pK_a = 10.77$	$pK_a = 8.36$
Ácido glutámico	NH_3^+–CH(–$CH_2CH_2CO_2H$)–CO_2H	$pK_a = 2.23$	$pK_a = 9.95$	$pK_a = 4.42$
Glutamina	NH_3^+–CH(–$CH_2CH_2C(=O)NH_2$)–CO_2H	$pK_a = 2.17$[§]	$pK_a = 9.01$[§]	
Glicina	NH_3^+–CH(–H)–CO_2H	$pK_a = 2.350$	$pK_a = 9.778$	
Histidina	NH_3^+–CH(–CH_2–imidazolio [NH, $\overset{+}{N}$H])–CO_2H	$pK_a = 1.7$[§]	$pK_a = 9.08$[§]	$pK_a = 6.02$[§]
Isoleucina	NH_3^+–CH(–CH(CH_3)(CH_2CH_3))–CO_2H	$pK_a = 2.319$	$pK_a = 9.754$	
Leucina	NH_3^+–CH(–$CH_2CH(CH_3)_2$)–CO_2H	$pK_a = 2.329$	$pK_a = 9.747$	
Lisina	NH_3^+–CH(–$CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$)–CO_2H	$pK_a = 2.04$[§]	$pK_a = 9.08$[§]	$pK_a = 10.69$[§]

(continúa)

Tabla 10-3 (*continuación*)

Aminoácido	Estructura†	Ácido carboxílico‡	Grupo amonio‡	Sustituyente‡
Metionina	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–$CH_2CH_2SCH_3$	pK_a = 2.20§	pK_a = 9.05§	
Fenilalanina	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–CH_2–C_6H_5	pK_a = 2.20	pK_a = 9.31	
Prolina	$H_2\overset{+}{N}$ (anillo) con HO_2C	pK_a = 1.952	pK_a = 10.640	
Serina	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–CH_2OH	pK_a = 2.187	pK_a = 9.209	
Treonina	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–CH(CH_3)OH	pK_a = 2.088	pK_a = 9.100	
Triptófano	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–CH_2–indol (N–**H**)	pK_a = 2.35§	pK_a = 9.33§	
Tirosina	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–CH_2–C_6H_4–O**H**	pK_a = 2.17§	pK_a = 9.19	pK_a = 10.47
Valina	NH_3^+–CH(CO_2**H**)–$CH(CH_3)_2$	pK_a = 2.286	pK_a = 9.718	

† Los protones ácidos se indican con letra **negrilla.** Cada aminoácido se presenta en su forma totalmente protonada.

‡ Los valores de pK_a se refieren a 25°C y a fuerza iónica nula, excepto los marcados§. Los valores que se consideran inciertos están entre paréntesis.

§ Para estos aminoácidos, la fuerza iónica es 0.1 M y la constante corresponde a un producto de concentraciones en lugar de actividades.

FUENTE: Datos tomados de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants,* Vol. 1 (Nueva York: Plenum Press, 1974).

Se recordará que las relaciones entre las constantes de disociación de los ácidos y las bases de un sistema diprótico son

Éstas son las ecuaciones 5-74 y 5-75.

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \tag{10-71}$$

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \tag{10-72}$$

Ahora se presenta el cálculo del pH y la composición de soluciones individuales de H_2L^+, HL y L^-, todos con concentración 0.050 0 M. Los métodos utilizados son generales; no dependen del signo de la carga de los ácidos y las bases. Esto

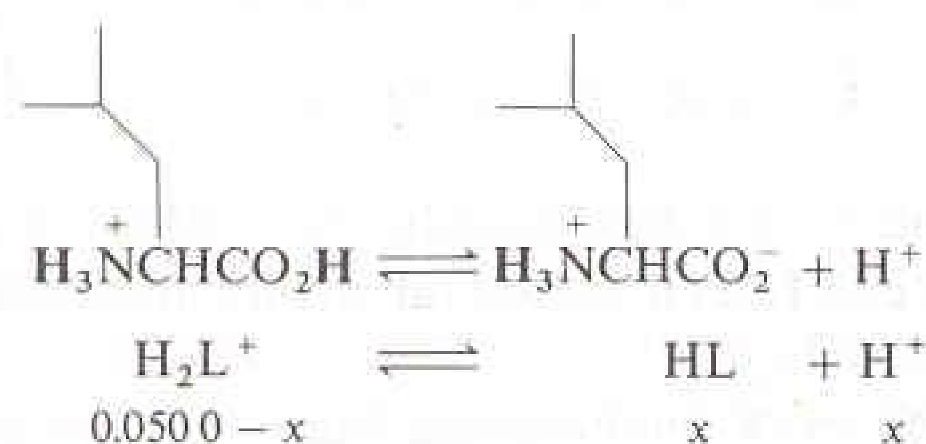
significa que se utilizará el mismo procedimiento para obtener el pH de los ácidos dipróticos H_2A, donde A puede ser cualquier especie, o H_2L^+, donde L representa a la leucina.

Solución de la Forma Ácida, H_2L^+

Asunto fácil.

Una sal como el clorhidrato de leucina contiene la especie protonada, H_2L^+, la cual, como se indica en la Reacción 10-66, puede disociarse en dos etapas. Puesto que $K_1 = 4.69 \times 10^{-3}$, H_2L^+ es un ácido débil. La HL es un ácido aún más débil, dado que $K_2 = 1.79 \times 10^{-10}$. En consecuencia, H_2L^+ se disocia sólo parcialmente, y la especie resultante, HA^-, apenas puede hacerlo. Por este motivo se formula la (espléndida) aproximación de que una solución de H_2L^+ se comporta como un ácido monoprótico, con $K_a = K_1$1.

Con base en esta aproximación, el cálculo del pH de H_2L^+ 0.050 0 M es simple:



$$\overset{+}{H_3N}CHCO_2H \rightleftharpoons \overset{+}{H_3N}CHCO_2^- + H^+$$

$$\underset{0.0500-x}{H_2L^+} \rightleftharpoons \underset{x}{HL} + \underset{x}{H^+}$$

El H_2L^+ puede tratarse como si fuera monoprótico, con $K_a = K_{a1}$.

$$K_a = K_1 = 4.69 \times 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 1.31 \times 10^{-2} \text{ M} \tag{10-73}$$

$$[HL] = x = 1.31 \times 10^{-2} \text{ M} \tag{10-74}$$

$$[H^+] = x = 1.31 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1.88 \tag{10-75}$$

$$[H_2L^+] = F - x = 3.69 \times 10^{-2} \text{ M} \tag{10-76}$$

Ahora, ¿cuál es la concentración de L^- en la solución? Ya se ha supuesto que debe ser muy pequeña, aunque no puede ser nula. Es posible calcular $[L^-]$ empleando la expresión de la constante k_{a2} (ecuación 10-68), y las concentraciones de HL y H^+ obtenidas a partir de las ecuaciones 10-74 y 10-75.

$$K_{a2} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}$$

$$[L^-] = \frac{K_{a2}[HL]}{[H^+]} \tag{10-77}$$

$$[L^-] = \frac{(1.79 \times 10^{-10})(1.31 \times 10^{-2})}{(1.31 \times 10^{-2})} = 1.79 \times 10^{-10} \text{ M } (= K_{a2})$$

Puesto que se hizo la aproximación $[H^+] = [HL]$, se deduce de la ecuación 10-77 que $[L^-] = K_{a2} = 1.79 \times 10^{-10}$ M.

La aproximación hecha queda confirmada por este último resultado. La concentración de L^- es más pequeña que la de HL en aproximadamente ocho órdenes de magnitud. Como generadora de protones, la disociación de HL es de hecho despreciable comparada con la disociación de H_2L^+. Para la mayoría de los áci-

dos dipróticos, K_1 es suficientemente mayor que K_2 para que esta aproximación sea válida. En el ejemplo anterior, aun cuando K_2 fuera solamente diez veces más pequeña que K_1, el valor de $[H^+]$ calculado despreciando la segunda ionización sólo estaría afectado por un error del 4%. El error en el pH sería no mayor de 0.01 unidad de pH. *En resumen, la solución de un ácido diprótico se comporta como la solución de un ácido monoprótico, con* $K_a = K_{a1}$.

Asunto aún más fácil.

Solución de la Forma Básica, L^-

La especie totalmente básica, L^-, podría encontrarse en una sal como el leucinato de sodio, que podría prepararse tratando la leucina con una cantidad equimolar de NaOH. Disolviendo el leucinato de sodio en agua se obtiene una solución de la especie totalmente básica, L^-. Para este anión dibásico, los dos valores de k_b son

$$K_{b1} = K_w/K_{a2} = 5.59 \times 10^{-5} \tag{10-78}$$

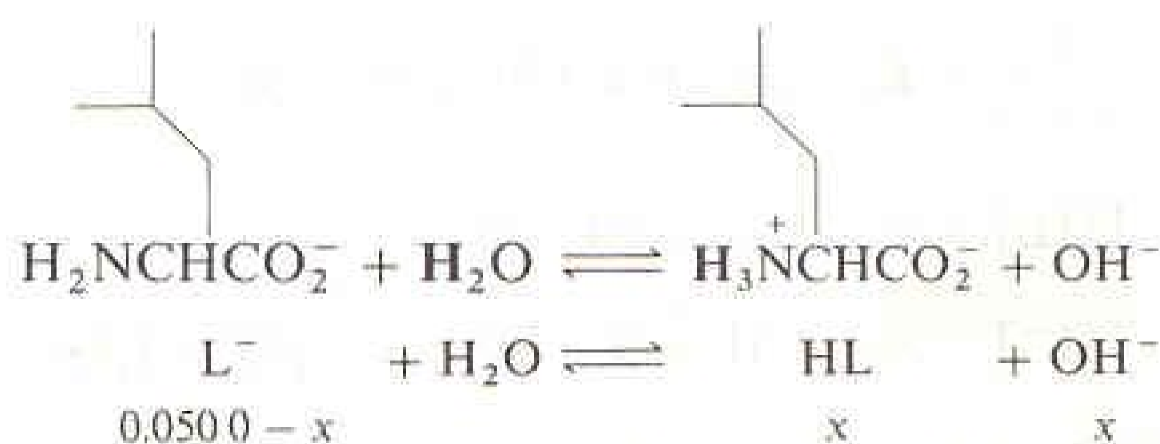
$$K_{b2} = K_w/K_{a1} = 2.13 \times 10^{-12} \tag{10-79}$$

El término **hidrólisis** se refiere a la reacción de cualquier sustancia con el agua. En particular, la reacción $L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^-$ se llama hidrólisis.

Estos valores indican que L^- no debe hidrolizarse mucho para formar HL. Además, la especie resultante, HL, es una base tan débil que difícilmente puede seguir reaccionando para formar H_2L^+.

Así, como se vio antes, es razonable considerar a L^- una especie monobásica, caracterizada por $K_b = K_{b1}$. Los resultados de esta (estupenda) aproximación pueden delinearse como sigue:

La L^- puede tratarse como si fuera monobásica, con $K_b = K_{b1}$.



$$H_2NCHCO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}CHCO_2^- + OH^-$$

$$\underset{0.0500 - x}{L^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HL} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 5.59 \times 10^{-5} \tag{10-80}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = 5.59 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 1.64 \times 10^{-3}\ M$$

$$[HL] = x = 1.64 \times 10^{-3}\ M \tag{10-81}$$

$$[H^+] = K_w/x = 6.08 \times 10^{-12}\ M \Rightarrow pH = 11.22 \tag{10-82}$$

$$[L^-] = F - x = 4.84 \times 10^{-2}\ M \tag{10-83}$$

La concentración de H_2L^+ puede calcularse a partir de la expresión de la constante de equilibrio caracterizada por K_{b2} (o por K_{a1}).

$$K_{b2} = \frac{[H_2L^+][OH^-]}{[HL]} = \frac{[H_2L^+]x}{x} = [H_2L^+] \tag{10-84}$$

Se encuentra que $[H_2L^+] = K_{b2} = 2.13 \times 10^{-12}$M, y la aproximación que plantea que $[H_2L^+]$ es despreciable comparada con [HL] se justifica plenamente. En resumen, cuando existe una separación razonable entre K_{a1} y K_{a2} (y por lo tanto en-

tre K_{b1} y K_{b2}), *una solución de la forma completamente básica de un ácido diprótico puede tratarse como si fuera una base monoprótica, con* $K_b = K_{b1}$.

Solución del Anfolito, HL

Un problema más difícil.

Una solución preparada a partir de la leucina, HL, es más compleja que las que se preparan con H_2L^+ o L^-, debido a que la HL se comporta como un ácido y también como una base (por lo cual se dice que es un **anfolito**).

El HL es ácido y base a la vez.

$$HL \rightleftharpoons H^+ + L^- \qquad K_a = K_{a2} = 1.79 \times 10^{-10} \qquad (10\text{-}85)$$

$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_b = K_{b2} = 2.13 \times 10^{-12} \qquad (10\text{-}86)$$

Cuando una molécula puede ceder y recibir un protón se dice que es **anfiprótica** (es decir, los anfolitos son especies anfipróticas). La reacción de disociación del ácido (Reacción 10-85) tiene mayor constante de equilibrio que la reacción de asociación de la base (Reacción 10-86), por lo cual puede esperarse que la solución de leucina sea ácida.

Sin embargo, no es posible simplemente ignorar la Reacción 10-86. Sucede que ambas reacciones ocurren aproximadamente en el mismo grado por las siguientes razones: La Reacción 10-85 produce un mol de H^+ por cada mol de L^-. Un mol de H^+ reacciona con un mol de OH^- producido en la Reacción 10-86, desplazando así el equilibrio de esta última hacia la derecha. El número de moléculas de HL que reaccionan en cada paso es aproximadamente el mismo, con un ligero predominio de la Reacción 10-85.

Para tratar correctamente este caso, es necesario recurrir al estudio sistemático del equilibrio (Cap. 7). El procedimiento se aplica a la leucina, cuyo anfolito (HL) no posee carga neta. Sin embargo, este procedimiento es aplicable al anfolito de *cualquier* ácido diprótico, independientemente de su carga.

El problema en estudio es el de la leucina 0.050 0 M, en la que ocurren tanto la Reacción 10-85 como la 10-86. El balance de carga eléctrica es

$$[H^+] + [H_2L^+] = [L^-] + [OH^-] \qquad (10\text{-}87)$$

que puede reordenarse como sigue:

$$[H_2L^+] - [L^-] + [H^+] - [OH^-] = 0 \qquad (10\text{-}88)$$

En la ecuación 10-67 se observa que $[HL][H^+]/K_1$ puede sustituir a $[H_2L^+]$, y en la ecuación 10-68, que $[HL]K_2/[H^+]$ puede reemplazar a $[L^-]$. La ecuación de autodisociación del agua (K_w) indica que siempre se puede escribir $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Sustituyendo estos valores en la ecuación 10-88 se tiene

$$\frac{[HL][H^+]}{K_1} - \frac{[HL]K_2}{[H^+]} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0 \qquad (10\text{-}89)$$

Ahora es posible despejar $[H^+]$ en la ecuación 10-89. Primero se multiplica cada término por $[H^+]$:

$$\frac{[HL][H^+]^2}{K_1} - [HL]K_2 + [H^+]^2 - K_w = 0$$

A continuación se factoriza $[H^+]^2$ y se reordena la fórmula:

$$[H^+]^2\left(\frac{[HL]}{K_1} + 1\right) = K_2[HL] + K_w$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_2[HL] + K_w}{\dfrac{[HL]}{K_1} + 1} \qquad (10\text{-}90)$$

Se multiplican el numerador y el denominador de la ecuación 10-90 por K_1 y se extrae la raíz cuadrada de cada miembro:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HL] + K_1K_w}{K_1 + [HL]}} \qquad (10\text{-}91)$$

Hasta este punto no se ha hecho aproximación alguna, excepto la de no tomar en cuenta los coeficientes de actividad. La concentración de H^+ se expresa en términos de constantes conocidas y de la única incógnita, [HL]. ¿Qué camino debe seguirse ahora?

¡La clave que faltaba!

Un químico acude solícito para dar la clave faltante: "La especie que predomina es HL, debido a que es tanto un ácido débil como una base débil. Ni la Reacción 10-85 ni la 10-86 deben ocurrir en grado apreciable. La concentración de HL en la ecuación 10-91 puede sustituirse simplemente por el valor 0.050 0 M".

Tomando en cuenta la recomendación del químico, se escribe la ecuación 10-91 en la forma más apropiada:

En esta ecuación, K_1 y K_2 son ambas constantes de disociación ácida (K_{a1} y K_{a2}).

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (10\text{-}92)$$

donde F es la concentración formal de HL (= 0.050 0 M en este caso).

Finalmente, con la ecuación 10-92 es posible calcular el pH de la leucina 0.050 M:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(4.69 \times 10^{-3})(1.79 \times 10^{-10})(0.050\,0) + (4.69 \times 10^{-3})(1.0 \times 10^{-14})}{4.69 \times 10^{-3} + 0.050\,0}}$$

$$= 876 \times 10^{-7}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6.06 \qquad (10\text{-}93)$$

Las concentraciones de H_2L^+ y L^- pueden obtenerse a partir de las ecuaciones 10-67 y 10-68, empleando $[H^+] = 8.76 \times 10^{-7}$ M y [HL] = 0.050 0 M. A partir de la ecuación 10-67 se tiene

$$[H_2L^+] = \frac{[H^+][HL]}{K_1} = \frac{(8.76 \times 10^{-7})(0.050\,0)}{4.69 \times 10^{-3}} = 9.34 \times 10^{-6}\ \text{M} \qquad (10\text{-}94)$$

y de la ecuación 10-68,

$$[L^-] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]} = \frac{(1.79 \times 10^{-10})(0.050\,0)}{8.76 \times 10^{-7}} = 1.02 \times 10^{-5}\ \text{M} \qquad (10\text{-}95)$$

Si $[H_2L^+] + [L^-]$ no es mucho menor que [HL], y si se desea refinar los valores de $[H_2L^+]$ y $[L^-]$, puede emplearse el método del Recuadro 10-3.

¿Fue adecuada la aproximación [HL] ≈ 0.050 0 M? Ciertamente, puesto que $[H_2L^+]$ (9.34×10^{-6} M) y $[L^-]$ (1.02×10^{-5} M) son bastante pequeñas con respecto a 0.050 0 M. Casi toda la leucina permaneció en la forma HL. También debe

observarse que $[H_2L^+]$ es casi igual a $[L^-]$; esto confirma que las Reacciones 10-85 y 10-86 ocurren casi en el mismo grado, a pesar de que, para la leucina, K_a es 84 veces más grande que K_b.

Suele observarse que la ecuación 10-92 es una aproximación más que satisfactoria. Es aplicable al anfolito de todos los ácidos dipróticos, independientemente de su carga.

Se obtiene una forma aún más simple de la ecuación 10-92 si se cumplen dos condiciones, como de hecho suele ocurrir. Primero, si $K_2\text{F} \gg K_w$, el segundo término del numerador de la ecuación 10-92 puede despreciarse:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2\text{F} + \cancel{K_1K_w}}{K_1 + \text{F}}}$$

Si además $K_1 \ll \text{F}$, puede despreciarse también el primer término del denominador:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2\text{F}}{\cancel{K_1} + \text{F}}}$$

Cancelando F en el numerador y el denominador se tiene

$$[H^+] \approx \sqrt{K_1K_2} \qquad (10\text{-}96)$$

o bien

$$\log[H^+] \approx \tfrac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

$$-\log[H^+] \approx -\tfrac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

Recuérdese que $\log(x^{1/2}) = (\log x)/2$, y que $\log xy = \log x + \log y$.

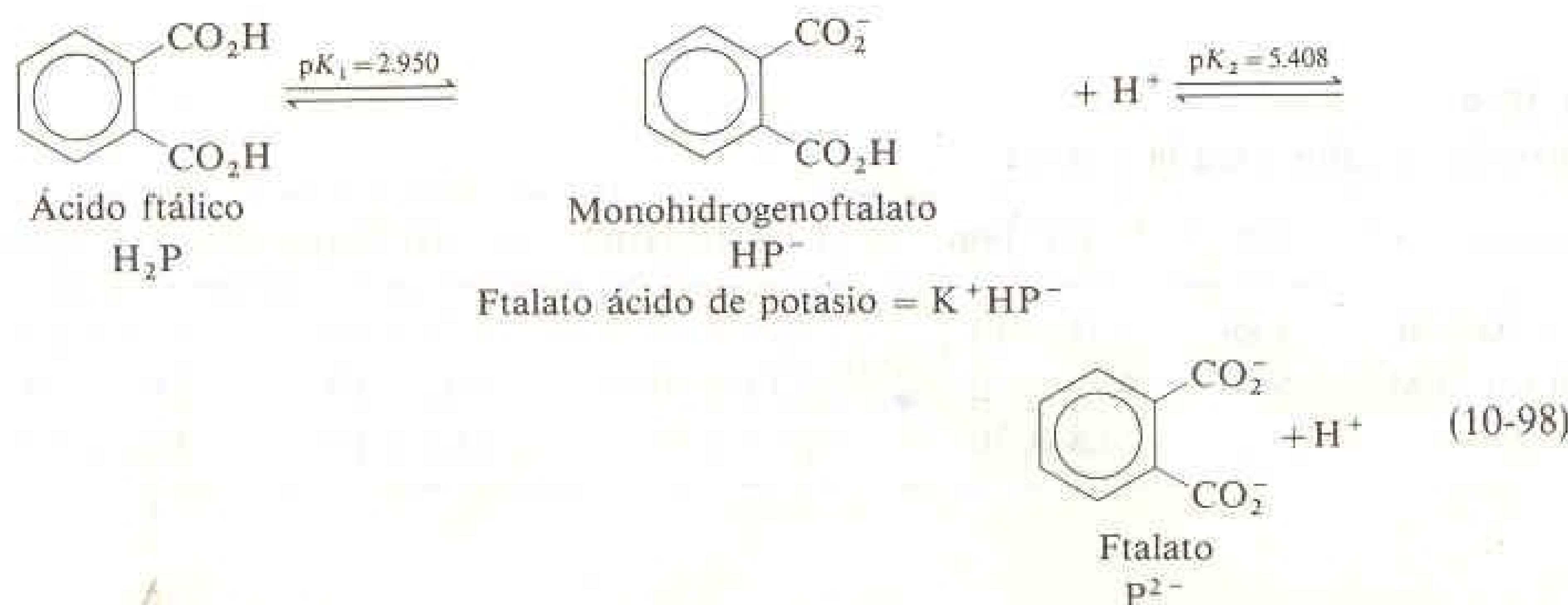
$$\boxed{\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}} \qquad (10\text{-}97)$$

El pH del anfolito de un ácido diprótico es aproximadamente la semisuma de los dos valores de $\text{p}K_a$ y es prácticamente independiente de la concentración.

La ecuación 10-97 es de las que conviene memorizar. No es tan exacta como la ecuación 10-92, pero por lo general da resultados muy cercanos a los de esta última. La ecuación 10-97 da un pH de 6.04 para la leucina, lo cual concuerda bastante con el valor de 6.06 obtenido con la ecuación 10-92. La ecuación 10-97 indica que *el* pH *del anfolito de un ácido diprótico es aproximadamente la semisuma de* $\text{p}K_1$ y $\text{p}K_2$, *independientemente del valor que tenga su concentración formal.*

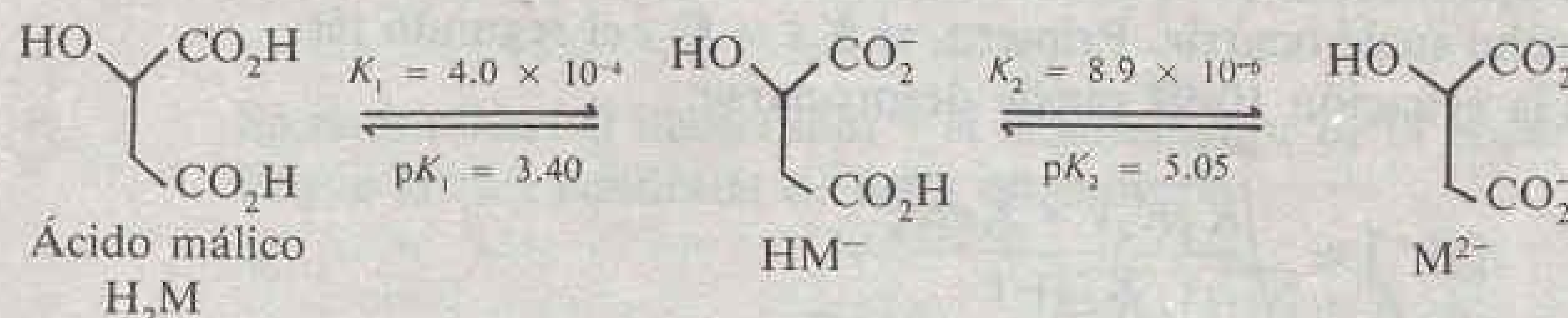
EJEMPLO: pH del Anfolito de un Ácido Diprótico

El ftalato ácido de potasio, KHP, es una sal del anfolito del ácido ftálico. Calcular el pH del KHP 0.10 M y 0.010 M.



Recuadro 10-3 APROXIMACIONES SUCESIVAS

El método de *aproximaciones sucesivas* es una forma conveniente de abordar ecuaciones difíciles que no tienen soluciones simples. Consideremos un caso en el cual la concentración del anfolito no es muy cercana a F, la concentración formal de la solución. Esto ocurre cuando K_1 y K_2 no son muy disntintas y F es pequeña. Consideremos una solución de HM^- 1.00×10^{-3} M, donde HM^- es el anfolito del ácido málico.



Como primera aproximación, se supone que $[HM^-] \approx 1.00 \times 10^{-3}$ M. Introduciendo este valor en la ecuación 10-92, se calculan las primeras aproximaciones de $[H^+]$, $[H_2M]$ y $[M^{2-}]$.

$$[H^+]_1 = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.001\ 00) + K_1K_w}{K_1 + (0.001\ 00)}}$$

$$= 5.04 \times 10^{-5}\ M \Rightarrow [H_2M]_1 = 1.26 \times 10^{-4}\ M \quad y$$

$$[M^{2-}]_1 = 1.77 \times 10^{-4}\ M$$

Es claro que $[H_2M]$ y $[M^{2-}]$ no son despreciables frente a $F = 1.00 \times 10^{-3}$ M, por lo que es preciso revisar nuestro valor estimado para $[HM^-]$. Como segunda aproximación se utiliza

$$[HM^-]_2 = F - [H_2M]_1 - [M^{2-}]_1$$

$$= 0.001\ 00 - 0.000\ 126 - 0.000\ 177$$

$$= 0.000\ 697\ M$$

Mediante la ecuación 10-97 se calcula que el pH del ftalato ácido de potasio es $(pK_1 + pK_2)/2 = 4.18$, independientemente del valor de su concentración. Con la ecuación 10-92 se calcula pH = 4.18 para el K^+HP^- 0.10 M y pH = 4.20 para el K^+HP^- 0.010 M.

Una buena manera de hacerlo.

Un Buen Consejo

A fin de calcular el pH de la solución del anfolito de un ácido diprótico, debe utilizarse la ecuación 10-92. Para verificar el cálculo, la respuesta debe estar muy cercana a $(pK_1 + pK_2)/2$.

Tabla 10-4
Resumen de cálculos para la leucina

Solución	pH	$[H^+]$ (M)	$[H_2L^+]$ (M)	[HL] (M)	$[L^-]$ (M)
H_2A 0.050 0 M	1.88	1.31×10^{-2}	3.69×10^{-2}	1.31×10^{-2}	1.79×10^{-10}
HA^- 0.050 0 M	6.06	8.76×10^{-7}	9.34×10^{-6}	5.00×10^{-2}	1.02×10^{-5}
A^{2-} 0.050 0 M	11.22	6.08×10^{-12}	2.13×10^{-12}	1.64×10^{-3}	4.84×10^{-2}

Empleando el valor $[HM^-]_2$ = 0.000 697 en la ecuación 10-91 se obtiene

$$[H^+]_2 = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.000\,697) + K_1K_w}{K_1 + (0.000\,697)}}$$

$$= 4.76 \times 10^{-5}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad [H_2M]_2 = 8.29 \times 10^{-5}\ \text{M} \quad \text{y}$$

$$[M^{2-}]_2 = 1.30 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Los valores de $[H_2M]_2$ y $[M^{2-}]_2$ pueden utilizarse para calcular una tercera aproximación de $[HM^-]$:

$$[HM^-]_3 = \text{F} - [H_2M]_2 - [M^{2-}]_2 = 0.000\,787\ \text{M}$$

Introduciendo $[HM^-]_3$ en la ecuación 10-91 se tiene

$$[H^+]_4 = 4.85 \times 10^{-5}$$

y el mismo procedimiento puede repetirse para obtener

$$[H^+]_5 = 4.83 \times 10^{-5}$$

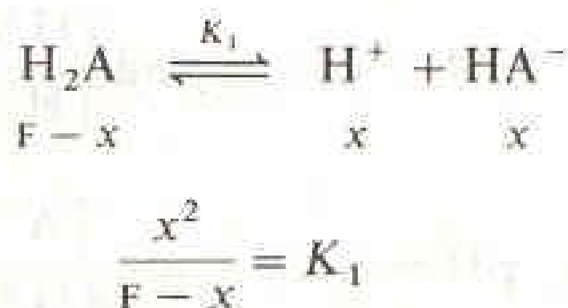
Se tiene una estimación de $[H^+]$ para la cual la incertidumbre es ya menor de 1%. Ello representa una mayor exactitud que la que tienen las constantes de equilibrio K_1 y K_2 mismas. La quinta aproximación de $[H^+]$ da pH = 4.32, un valor que puede contrastarse con pH = 4.30 de la primera aproximación y pH = 4.23 de la fórmula pH ≈ $(pK_1 + pK_2)/2$. Si se toma en cuenta la incertidumbre en las mediciones del pH, todos estos cálculos fueron prácticamente superfluos. Sin embargo, la concentración de HM^- es 0.000 768 M, lo cual se sitúa 23% por debajo de la estimación inicial ($[HM^-]$ ≈ F = 0.001 00 M).

Resumen de Ácidos Dipróticos

Enseguida se describe la manera de calcular el pH y la composición de soluciones preparadas a partir de diferentes formas de un ácido diprótico (H_2A, HA^- o A^{2-}). En la Tabla 10-4 se presenta un resumen de los cálculos para la leucina.

Solución de H_2A

(a) Se considera a H_2A un ácido monoprótico con $K_a = K_1$. Así se obtienen $[H^+]$, $[HA^-]$ y $[H_2A]$.



$$\underset{\text{F} - x}{H_2A} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{HA^-}$$

$$\frac{x^2}{\text{F} - x} = K_1$$

(b) Se utiliza el equilibrio caracterizado por K_2 para obtener $[A^{2-}]$ mediante los valores de $[H^+]$ y $[HA^-]$ obtenidos en la parte (a).

$$[A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} = K_2$$

Solución de HA^-

(a) Se emplea la aproximación $[HA^-] \approx F$ y se calcula el pH con la ecuación 10-92.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

El pH debe estar en la vecindad de $(pK_1 + pK_2)/2$.

(b) Utilizando $[H^+]$ obtenida en la parte (a) y $[HA^-] \approx F$, se obtienen H_2A y A^{2-} mediante las expresiones de K_1 y k_2.

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_1}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]}$$

Solución de A^{2-}

(a) Se considera a A^{2-} una base monoprótica, con $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a2}$. Se obtienen así $[A^{2-}]$, $[HA^-]$ y $[H^+]$.

$$\underset{F-x}{A^{2-}} + H_2O \underset{}{\overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons}} \underset{x}{HA^-} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{x}$$

(b) Se emplea la expresión de K_1 para obtener $[H_2A]$ usando los valores de $[HA^-]$ y $[H^+]$ obtenidos en la parte (a).

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{\cancel{[HA^-]}K_w}{K_{a1}\cancel{[OH^-]}} = K_{b2}$$

Tampones con Ácidos Dipróticos

Un tampón formado con un ácido diprótico (o poliprótico en general) se trata igual que uno que se prepara con un ácido monoprótico. Para el ácido se pueden escribir las dos ecuaciones de Henderson-Hasselbalch que se presentan a continuación, las cuales *siempre* se cumplen en forma simultánea. Es posible emplear una cualquiera de ellas.

Todas las ecuaciones de Henderson-Hasselbalch (con los coeficientes de actividad) son siempre válidas para una solución en el equilibrio.

$$pH = pK_1 + \log\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \tag{10-99}$$

$$pH = pK_2 + \log\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \tag{10-100}$$

EJEMPLO: Un Sistema Tampón Diprótico

Hallar el pH de una solución que se prepara disolviendo 1.00 g de ftalato ácido de potasio y 1.20 g de ftalato disódico en 50.0 mL de agua.

Las estructuras del monohidrogenoftalato (ftalato monoácido) y el ftalato se presentaron

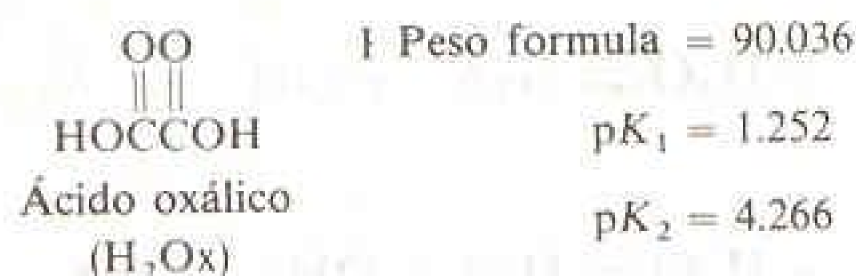
en la Reacción 10-98. Los pesos fórmula son KHP = $C_8H_5O_4K$ = 204.223 y Na_2P = $C_8H_4O_4Na_2$ = 210.097. El pH está dado por

$$pH = pK_2 + \log \frac{[P^{2-}]}{[HP^-]} = 5.408 + \log \frac{1.20/210.097}{1.00/204.223} = 5.47$$

Se utiliza pK_2 debido a que K_2 es la constante de disociación ácida del HP^-, la cual aparece en el denominador de la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Obsérvese que el volumen de solución no se ha utilizado para contestar la pregunta.

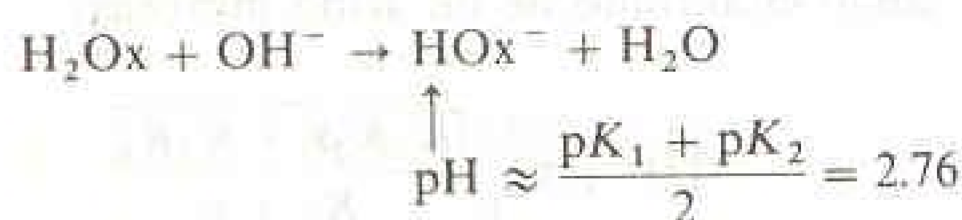
EJEMPLO: Preparación de un Tampón con un Sistema Diprótico

¿Cuántos mililitros de KOH 0.800 M deben agregarse a 3.38 g de ácido oxálico para obtener un pH de 4.40 cuando se diluye hasta 500 mL?



Se sabe que una relación molar 1:1 de HOx^-:Ox^{2-} debe tener pH = pK_2 = 4.266. Para que el pH sea de 4.40 debe haber más Ox^{2-} que HOx^-. Es preciso añadir suficiente base para transformar todo el H_2Ox en HOx^-, además de la cantidad apropiada de base para transformar la cantidad correcta de HOx^- en Ox^{2-}.

$$H_2Ox + OH^- \rightarrow HOx^- + H_2O$$



$$pH \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 2.76$$

$$HOx^- + OH^- \rightarrow Ox^{2-} + H_2O$$

A 1:1 Una mezcla 1:1 tendría $pH = pK_2 = 4.27$

En 3.38 g de H_2Ox hay 0.037 5 mol. El volumen de KOH 0.800 M requerido para reaccionar con esta cantidad de H_2Ox a fin de formar HOx^- es

$$(\text{Volumen de KOH})(0.800\text{ M}) = 3.75_4 \times 10^{-2}\text{ mol}$$
$$\text{Volumen} = 46.9_2\text{ mL}$$

Para obtener un pH de 4.40 se requiere

	HOx^-	+ OH^- →	Ox^{2-}
Moles iniciales:	0.037 5_4	x	—
Moles finales:	0.037 $5_4 - x$	—	x

$$pH = pK_2 + \log \frac{[Ox^{2-}]}{[HOx^-]}$$

$$4.40 = 4.266 + \log \frac{x}{0.037\,5_4 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 0.021\,6_4\text{ mol}$$

El volumen de KOH requerido para proporcionar 0.021 6_4 mol es 0.021 6_4 mol/0.800 M = 27.0_5 mL. El volumen total de KOH necesario para llevar el pH hasta 4.40 es 46.9_2 + 27.0_5 = 73.9_7 mL.

10-7 ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS

El tratamiento de los ácidos y bases polipróticos puede extenderse a los sistemas polipróticos. A manera de recordatorio, se escriben los equilibrios relevantes para un sistema triprótico.

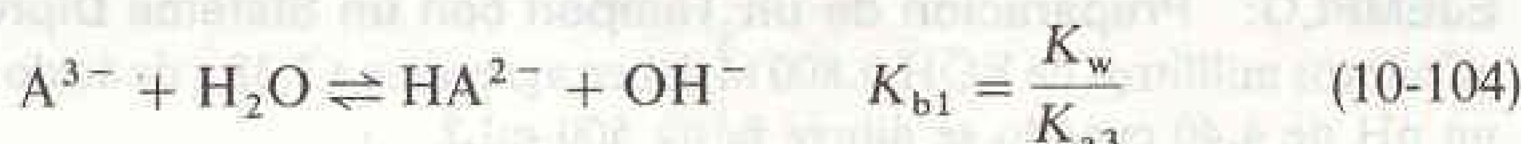
Equilibrios ácido-base para un sistema triprótico:

$$K_{bi} = \frac{K_w}{K_{a(3-i)}}$$

$$H_3A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+ \qquad K_{a1} = K_1 \qquad (10\text{-}101)$$

$$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = K_2 \qquad (10\text{-}102)$$

$$HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = K_3 \qquad (10\text{-}103)$$



$$A^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} \qquad (10\text{-}104)$$

$$HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^- + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} \qquad (10\text{-}105)$$

$$H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons H_3A + OH^- \qquad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}} \qquad (10\text{-}106)$$

Los sistemas tripróticos se tratan de la siguiente manera:

1. El H_3A se trata como un ácido monoprótico débil, con $K_a = K_1$.
2. El H_2O^- se trata como el anfolito de un ácido diprótico.

En las ecuaciones 10-107 y 10-108, los valores de K son valores de Ka para el ácido triprótico.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (10\text{-}107)$$

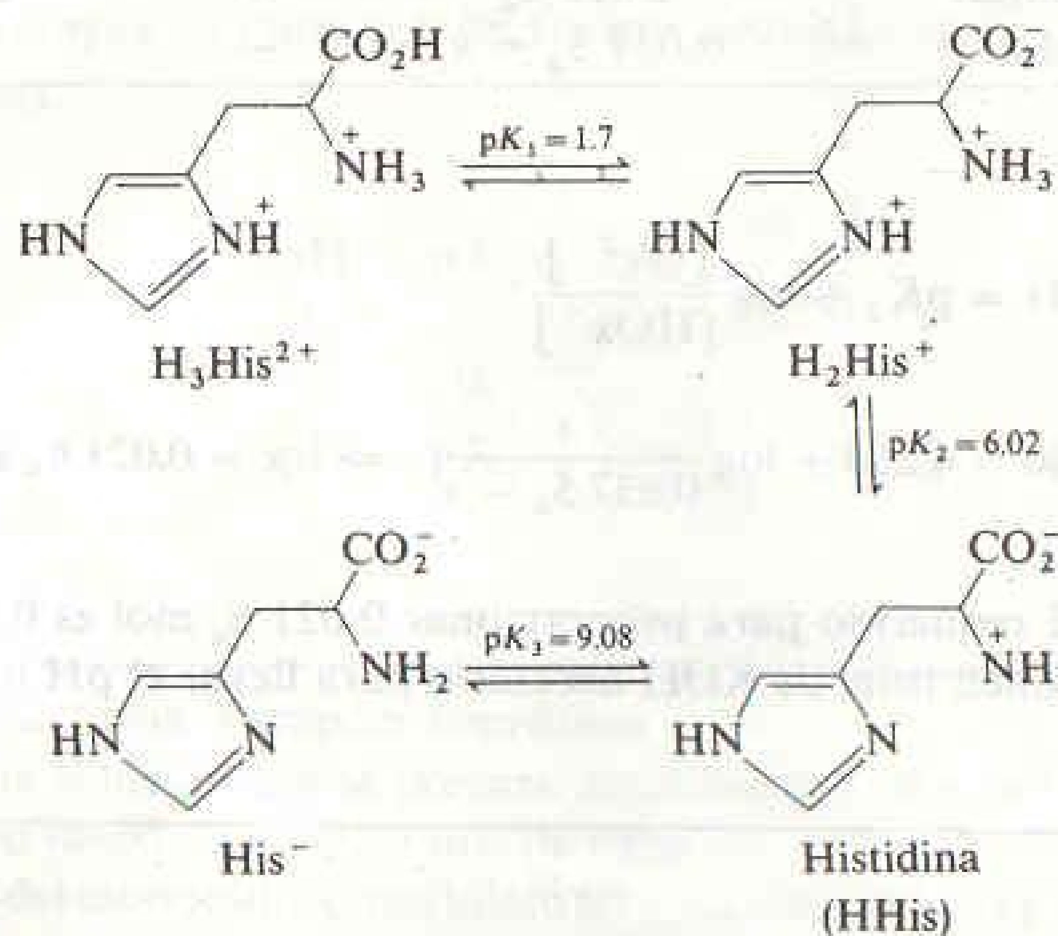
3. El HA^{2-} también se trata como el anfolito de un ácido diprótico. Sin embargo, el HA^{2-} es una especie situada entre H_2A^- y A^{3-}, de modo que las constantes de equilibrio que deben utilizarse en la ecuación 10-92 son K_2 y K_3, en vez de K_1 y K_2.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_2K_3F + K_2K_w}{K_2 + F}} \qquad (10\text{-}108)$$

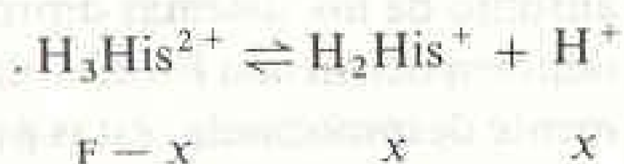
4. El A^{3-} se trata como una base monoprótica, con $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a3}$.

EJEMPLO: Un Sistema Triprótico

Hallar el pH de H_3His^{2+}, H_2His^+ y HHis, todos 0.10 M, donde His representa el aminoácido histidina.



Solución de H_3His^{2+} 0.10 M: Tratando a la especie como un ácido monoprótico, se puede escribir



$$\underset{F-x}{H_3His^{2+}} \rightleftharpoons \underset{x}{H_2His^+} + \underset{x}{H^+}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_1 = 2 \times 10^{-2} \Rightarrow x = 3._{58} \times 10^{-2} M \Rightarrow pH = 1.45$$

Solución de H_2His^+ 0.10 M: Aplicando la ecuación 10-107, se tiene

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-2})(9.5 \times 10^{-7})(0.10) + (2 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-2} + 0.10}}$$

$$= 1.2_6 \times 10^{-4} M \Rightarrow pH = 3.90$$

Obsérvese que $(pK_1 + pK_2)/2 = 3.86$.

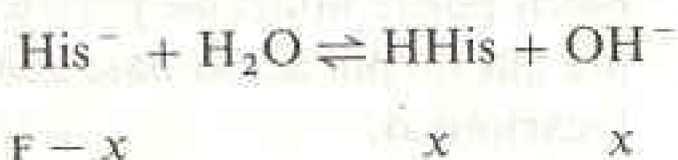
Solución de HHis 0.10 M: Se usa la ecuación 10-108 para obtener

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(9.5 \times 10^{-7})(8.3 \times 10^{-10})(0.10) + (9.5 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-14})}{9.5 \times 10^{-7} + 0.10}}$$

$$= 2.8_1 \times 10^{-8} \Rightarrow pH = 7.55$$

Obsérvese que $(pK^2 + pK^3)/2 = 7.55$.

Solución de His^- 0.10 M: Tratando a la especie como una base monoprótica, puede escribirse



$$\underset{F-x}{His^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HHis} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 1.2 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 1.0_9 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 11.04$$

En este capítulo se redujo la mayoría de los problemas ácido-base a unos cuantos casos comunes. Cuando es necesario tratar con un ácido o una base, lo primero que debe hacerse es escribir la química ácido-base de la especie (o razonar sobre ella). Entonces se dilucida si se trata de un ácido, de una base o de un anfolito, y se realizan los cálculos apropiados para contestar la pregunta planteada.

Sólo existen tres especies ácido-base: ácida, básica y anfiprótica (anfolito).

Resumen

Los sistemas ácido-base se clasifican en varias categorías:

Acidos y bases fuertes. Para las concentraciones usuales ($\geq 10^{-6}$ M), pH o pOH pueden obtenerse por inspección. Cuando la concentración es cercana a 10^{-7} M, se aplica el estudio sistemático del equilibrio a fin de calcular el pH. Para concentraciones aún menores, el pH es 7.00, impuesto por la autoprotólisis del agua.

Acidos débiles. Para la reacción $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, se plantea y se resuelve la ecuación $K_a = x^2/(F - x)$, donde $[H^+] = [A^-] = x$, y $[HA] = F - x$. La fracción disociada está dada por $\alpha = [A^-]/([HA] + [A^-]) = x/F$. El término pK_a se define como $pK_a = -\log K_a$.

Bases débiles. Para la reacción $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$, se plantea y se resuelve la ecuación $K_b = x^2/(F - x)$, donde $[OH^-] = [BH^+] = x$, y $[B] = F - x$. El ácido conjugado de una base débil es un ácido débil, y la base conjugada de un ácido débil es una base débil. Para un par ácido-base conjugado, se tiene $K_a \cdot K_b = K_w$.

Sistemas dipróticos. Los problemas se dividen en dos categorías:

1. La forma totalmente protonada, H_2A, se comporta como un ácido monoprótico, $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$, para el cual se resuelve la ecuación $K_{a1} = x^2/(F - x)$, donde $[H^+] = [HA^-] = x$, y $[H_2A] = F - x$. Después de obtener $[HA^-]$ y $[H^+]$, el valor de $[A^{2-}$ se calcula a partir de la expresión de la segunda constante de disociación ácida, K_{a2}.
2. La forma totalmente desprotonada, A^{2-}, se comporta como una base, $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$, para la cual se resuelve la ecuación $K_{b1} = x^2/(F - x)$, donde $[OH^-] = [HA^-] = x$, $[A^{2-}] = F - x$. Después de obtener estas concentraciones, $[H_2A]$ se calcula con las expresiones de K_{b1} o K_{b2}.
3. El anfolito (forma intermedia anfiprótica), HA^-, es tanto un ácido como una base. Su pH se calcula con

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación ácida de H_2A, y F es la concentración formal del anfolito. En la mayoría de los casos esta ecuación se reduce a $pH \approx (pK_1 + pk_2)/2$, donde el pH es independiente de la concentración.

En los sistemas tripróticos existen dos anfolitos. El pH de cada uno se obtiene con una ecuación análoga a la del anfolito de los sistemas dipróticos. Los sistemas tripróticos también tienen una forma totalmente protonada y otra totalmente desprotonada; éstas pueden considerarse monopróticas para el cálculo del pH.

Tampones. Un tampón (solución amortiguadora, solución reguladora o buffer) es la mezcla de un ácido débil y su base conjugada. Limita los cambios en el pH debido a que reacciona con el ácido o la base agregados. El pH se calcula mediante la fórmula de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

donde pK_a se refiere a la especie presente en el denominador. Las concentraciones de HA y A^- son prácticamente las mismas que las utilizadas para preparar la solución. El pH de un tampón es casi independiente de la dilución, pero la capacidad tamponadora aumenta con la concentración del buffer. La capacidad tamponadora máxima se presenta cuando $pH = pK_a$, y el intervalo útil de un tampón es aproximadamente $pH = pK_a \pm 1$. La ecuación de Hemderson-Hasselbalch puede utilizarse para los sistemas polipróticos, siempre que un par ácido-base conjugado se utilice en el término logarítmico.

Terminología

ácido débil (*weak acid*)
ácido fuerte (*strong acid*)
aminoácido (*amino acid*)
anfiprótico (*amphiprotic*)
capacidad tamponadora (*buffer capacity (buffer intensity)*)
constante de disociación ácida K_a (*acid dissociation constant*)
constante de "disociación" básica, K_b (*base "dissociation" constant*)
constante de hidrólisis básica, K_b (*base hydrolysis constant*)
diprótico (*diprotic*)
ecuación de Henderson-Hasselbalch (*Henderson-Hasselbalch equation*)
electrólito débil (*weak electrolyte*)
fracción asociada (de una base), α (*fraction of association (of a base)*)
fracción disociada (de un ácido), α (*fraction of dissociation (of an acid)*)
hidrólisis (*hydrolysis*)
ion dipolar (*zwitterion*)
par ácido-base conjugado (*conjugate acid-base pair*)
pK (*pK*)
poliprótico (*polyprotic*)
tampón (buffer, solución amortiguadora) (*buffer*)

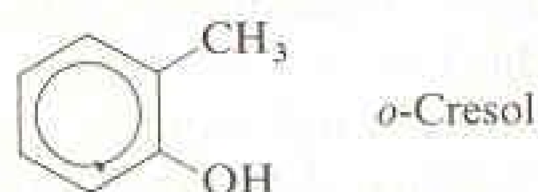
Ejercicios

10-A. Utilizando correctamente los coeficientes de actividad, halle el pH del NaOH 1.0×10^{-2} M.

10-B. Calcule el pH de
(a) HBr 1.0×10^{-8} M
(b) H_2SO_4 1.0×10^{-8} M (a esta baja concentración, el H_2SO_4 se disocia completamente en $2H^+$ y SO_4^{2-}.)

10-C. ¿Cuál es el pH de una solución que se prepara disolviendo 1.23 g de 2-nitrofenol en 0.250 L?

10-D. El pH del *o*-cresol 0.010 M es 6.05. Halle pK_a para este ácido débil.



10-E. Calcule el valor límite de la fracción disociada (α) de un ácido débil HA ($pK_a = 5.00$) cuando su concentración tiende a cero. Haga el mismo cálculo para un ácido con $pK_a = 9.00$.

10-F. Halle el pH del butanoato de sodio 0.050 M (sal sódica del ácido butanoico, también llamado ácido butírico).

10-G. El pH de la etilamina 0.10 M es 11.80.
(a) Sin consultar el Apéndice G, obtenga K_b para la etilamina.
(b) Utilice los resultados de la parte (a) para calcular el pH del cloruro de etilamonio 0.10 M.

10-H. ¿Cuál de las siguientes bases sería más apropiada para preparar un tampón con pH = 9.00?
(a) NH_3 (amoniaco, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$)
(b) $C_6H_5NH_2$ (anilina, $K_b = 3.99 \times 10^{-10}$)
(c) H_2NNH_2 (hidrazina, $K_b = 3.0 \times 10^{-6}$)
(d) C_5H_5N (piridina, $K_b = 1.69 \times 10^{-9}$)

10-I. Una solución contiene 63 diferentes pares ácido-base conjugados. Entre ellos se encuentran el ácido acrílico y el ion acrilato, con cociente [acrilato]/[ácido acrílico] = 0.75. ¿Cuál es el pH de la solución?

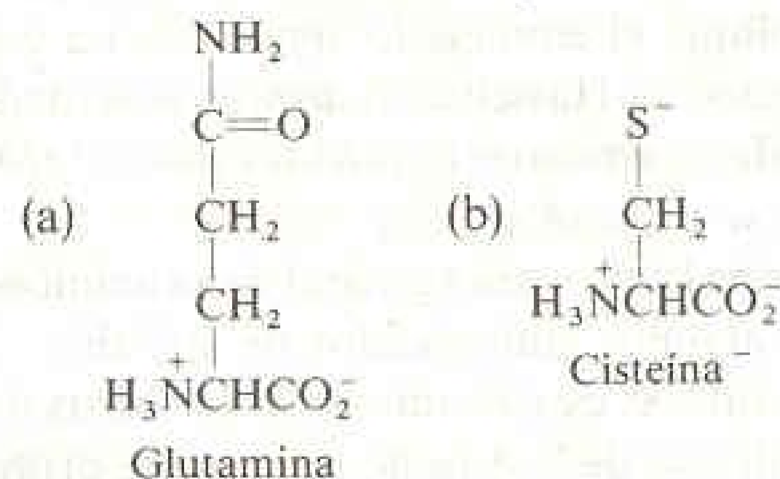
Ácido acrílico

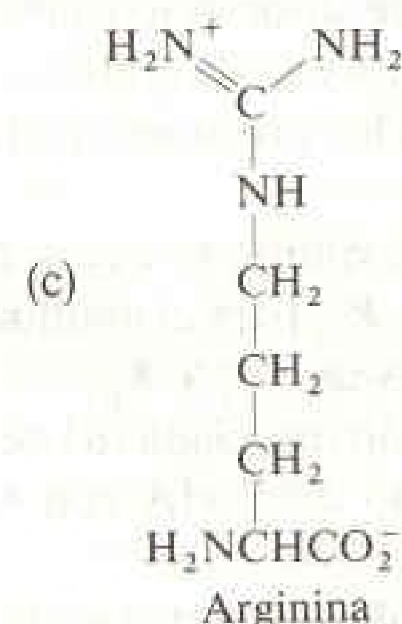
10-J. (a) ¿Cuántos gramos de $NaHCO_3$ (P.F. 84.007) deben agregarse a 4.00 g de K_2CO_3 (P.F. 138.206) para obtener 500 mL de solución acuosa con pH de 10.80?
(b) ¿Qué pH se tendrá si se agregan 100 mL de HCl 0.100 M a la solución anterior?
(c) ¿Cuántos mililitros de HNO_3 0.320 M deben añadirse a 4.00 g de K_2CO_3 para tener 250 mL de solución con pH de 10.00?

10-K. ¿Cuántos mililitros de KOH 0.800 M deben añadirse a 3.38 g de ácido oxálico para obtener un pH de 2.40 cuando el volumen se lleva a 500 mL?

10-L. Halle el pH y la concentración de H_2SO_3, HSO_3^- y SO_3^{2-} en cada una de las siguientes soluciones:
(a) H_2SO_3 0.050 M
(b) $NaHSO_3$ 0.050 M
(c) Na_2SO_3 0.050 M

10-M. Calcule el pH de una solución 0.010 M de cada aminoácido en la forma representada enseguida:





10-N. Una solución cuya fuerza iónica es de 0.10 M y que contiene fenilhidrazina 0.0100 M tiene pH de 8.13. Utilizando correctamente los coeficientes de actividad, halle el pK_a del ion fenilhidrazinio que se encuentra en el cloruro de fenilhidrazinio. Suponga que $\gamma_{BH^+} = 0.80$.

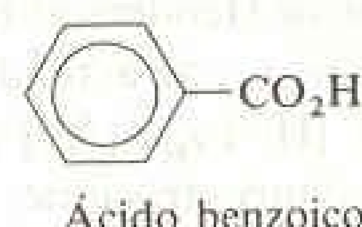
Fenilhidrazina
B

Clorhidrato de fenilhidrazina
BH^+Cl^-

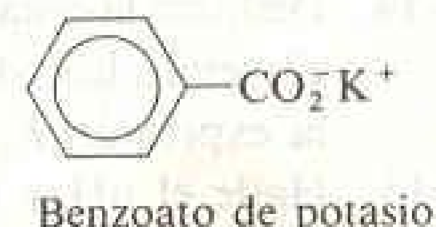
Problemas

A10-1. Calcule el pH de las siguientes soluciones.
(a) HBr 1.0×10^{-3} M
(b) KOH 1.0×10^{-2} M

A10-2. Escriba las reacciones químicas cuya constante de equilibrio es
(a) K_a para el ácido benzoico
(b) K_b para el ion benzoato
(c) K_b para la anilina
(d) K_a para el ion anilinio



Ácido benzoico



Benzoato de potasio

Anilina

Bromuro de anilinio

A10-3. ¿Cuál de los siguientes ácidos sería el más adecuado para preparar un tampón de pH 3.10?
(a) peróxido de hidrógeno
(b) ácido propanoico
(c) ácido cianoacético
(d) ácido 4-aminobencensulfónico

A10-4. El fosfato, presente con concentración de hasta 0.01 M, es uno de los principales tampones del plasma sanguíneo, cuyo pH es 7.45. ¿Tendría el fosfato la misma eficacia si el pH del plasma fuera 8.5?

A10-5. Explique el enunciado siguiente: La ecuación de Henderson-Hasselbalch *siempre* es verdadera; lo que puede no ser correcto son los valores de $[A^-]$ y [HA] que se utilizan en ella.

A10-6. Escriba la estructura general de un aminoácido. ¿Por qué algunos aminoácidos de la Tabla 10-3 tienen dos valores de pK, mientras que otros tienen tres?

A10-7. Partiendo de la especie totalmente protonada, escriba las reacciones de disociación por etapas de los aminoácidos tirosina y ácido glutámico. Asegúrese de que se extraen los protones en el orden correcto.

A10-8. Escriba las reacciones químicas cuyas constantes de equilibrio son K_{b1} y K_{b2} para el aminoácido prolina. Halle los valores de K_{b1} y K_{b2}.

A10-9. Halle el pH y la fracción disociada (α) de una solución 0.100 M del ácido débil HA con $K_a = 1.00 \times 10^{-5}$.

A10-10. Halle el pH y la fracción asociada (α) de una solución 0.100 M de la base débil B con $K_b = 1.00 \times 10^{-5}$.

A10-11. Un tampón se prepara disolviendo 0.100 mol de un ácido débil HA ($K_a = 1.00 \times 10^{-5}$) y 0.050 mol de su base conjugada Na^+A^- en 1.00 L de solución. Halle el pH.

A10-12. Considere el ácido diprótico H_2A con $K_1 = 1.00 \times 10^{-4}$ y $K_2 = 1.00 \times 10^{-8}$. Halle el pH y las concentraciones de H_2A, HA^- y A^{2-} en cada una de las siguientes soluciones:
(a) H_2A 0.100 M
(b) NaHA 0.100 M
(c) Na_2A 0.100 M

A10-13. El $BH^+ClO_4^-$ es una sal formada a partir de la base B ($K_b = 1.00 \times 10^{-4}$) y ácido perclórico. Se disocia en el ácido débil BH^+ y ClO_4^-, que carece de propiedades ácido-base. Halle el pH del $BH^+ClO_4^-$.

A10-14. Deduzca la ecuación de Henderson-Hasselbalch, incluyendo los coeficientes de actividad, a partir de la expresión $K_a = [H^+]\gamma_{H^+}[A^-]\gamma_A/[HA]\gamma_{HA}$.

10-15. Halle el pH y las concentraciones de $(CH_3)_3N$ y $(CH_3)_3NH^+$ en una solución 0.060 M de trimetilamina.

10-16. Halle el pH y las concentraciones de $(CH_3)_3N$ y $(CH_3)_3NH^+$ en una solución 0.060 M de cloruro de trimetilamonio.

10-17. Determine el pH del NaCN 0.050 M.

10-18. Calcule el pH del bromuro de piridinio, $C_5H_5NH^+Br^-$.

10-19. Halle la fracción asociada (α) para el acetato de sodio 1.00×10^{-1}, 1.00×10^{-2} y 1.00×10^{-12} M. ¿Aumenta o disminuye α con la dilución?

10-20. *¿Cuándo es débil y cuándo es fuerte un ácido débil?* Demuestre que el ácido débil HA se disocia en un 92% cuando se disuelve en agua si la concentración formal es un décimo de K_a ($F = K_a/10$). Demuestre además que la fracción disociada es 27% cuando $F = 10K_a$. ¿A qué concentración formal estará el ácido disociado en un 99%? Compare su respuesta con lo que se observa en la parte superior de la Fig. 10-2.

10-21. Escriba la ecuación de Henderson-Hasselbalch para una solución de ácido fórmico. Calcule el cociente $[HCO_2^-]/[HCO_2H]$ para los siguientes valores de pH: (a) 3.000 (b) 3.745 (c) 4.000

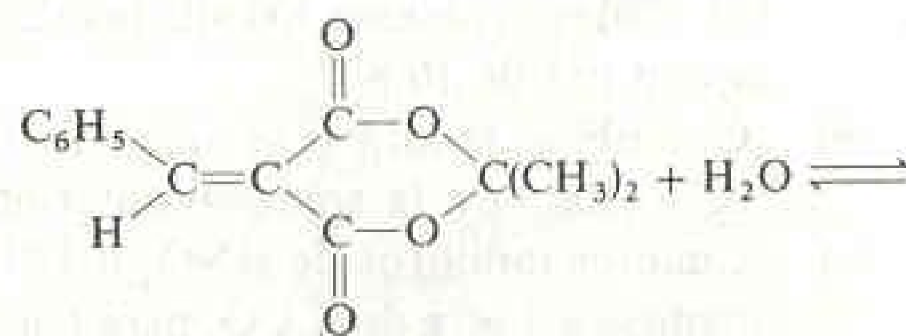
10-22. Sabiendo que para el ion nitrito (NO_2^-) pK_b = 10.85, halle el cociente $[HNO_2]/[NO_2^-]$ en una solución de nitrito de sodio cuyo pH se fija en
(a) pH 2.00 (b) pH 10.00

10-23. El ácido malónico, $CH_2(CO_2H)_2$, se abreviará aquí H_2M. Halle el pH y las concentraciones de H_2M, HM^- y M^{2-} en cada una de las siguientes soluciones:
(a) H_2M 0.100 M
(b) NaHM 0.100 M
(c) Na_2M 0.100 M

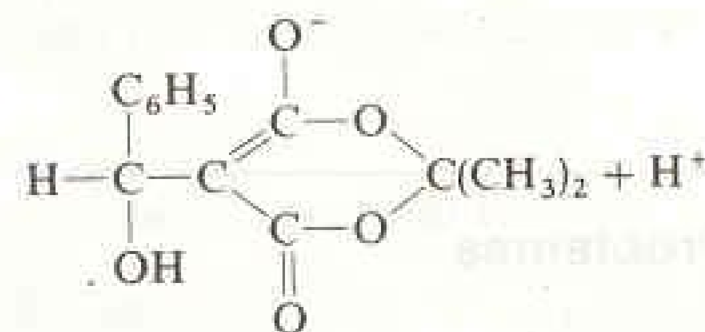
10-24. Una solución de ácido benzoico 0.0450 M tiene pH de 2.78. Calcule pK_a para este ácido.

10-25. Si una solución 0.10 M de una base tiene pH = 9.28, halle K_b para esta base.

10-26. El compuesto A reacciona con H_2O como sigue:



Compuesto A



La constante de equilibrio (en solución acuosa de metanol) es $10^{-5.4}$. Suponiendo que se tiene la misma constante de equilibrio en agua pura, halle el pH de una solución 0.020 M del compuesto A.

10-27. (a) Describa el procedimiento correcto para preparar 0.250 L de HEPES 0.500 M (Tabla 10-2), pH 7.45.
(b) ¿Se requiere HCl o NaOH para llevar el pH a 7.45?

10-28. Calcule el pH de una solución que se prepara disolviendo 10.0 g de tris (ecuación 10-59) y 10.0 g de clorhidrato de tris en 0.250 L de agua.
(b) ¿Qué pH tendrá la solución si se le añaden 10.5 mL de NaOH 0.500 M?

10-29. ¿Cuántos mililitros de HNO_3 0.246 M deben añadirse a 213 mL de etilamida 0.006 66 M para tener un pH de 10.52?

10-30. (a) Escriba las reacciones químicas cuyas constantes de equilibrio son K_b y K_a para el imidazol y el clorhidrato de imidazol, respectivamente.
(b) Calcule el pH de una solución que se prepara mezclando 1.00 g de imidazol con 1.00 g de clorhidrato de imidazol y diluyendo hasta tener 100.0 mL.
(c) Calcule el pH de la solución si se le agregan 2.30 mL de $HClO_4$ 1.07 M.
(d) ¿Cuántos mililitros de $HClO_4$ 1.07 M deben añadirse a 1.00 g de imidazol para tener un pH de 6.993?

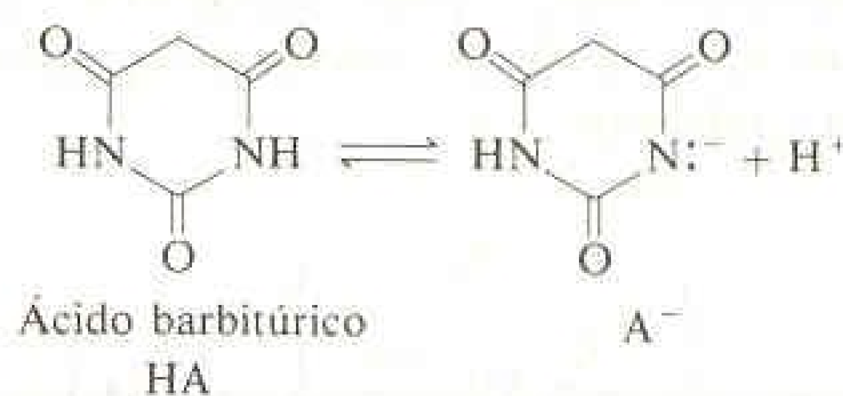
10-31. Calcule el pH de una solución que se prepara mezclando 0.080 0 mol de ácido cloroacético con 0.040 0 mol de cloroacetato de sodio en 1 L de agua.
(a) Efectúe primero los cálculos suponiendo que las concentraciones de HA y A^- son iguales a sus concentraciones formales.
(b) Repita los cálculos utilizando los valores reales de [HA] y [A^-] en la solución.
(c) Usando primero la cabeza y luego la ecuación de Henderson-Hasselbalch, halle el pH de una solución que se prepara disolviendo todas las sustancias que siguen en un vaso de precipitados que contiene un volumen total de 1 L: 0.180 mol de $ClCH_2CO_2H$, 0.020 mol de $ClCH_2CO_2Na$, 0.080 mol de HNO_3, y 0.080 mol de $Ca(OH)_2$. Suponga que el $Ca(OH)_2$ se disocia por completo.

10-32. Calcule el pH de una solución que se prepara mezclando 0.010 0 mol de la base B ($K_b = 10^{-2.00}$) con 0.020 0 mol de BH^+Br^- y diluyéndola a 1.00 L. Calcule primero el pH suponiendo que [B] = 0.010 0 M y [BH^+] = 0.020 0 M. Compare este resultado con el pH calculado sin efectuar aproximaciones. ¿Cuál de los dos cálculos es el más correcto?

10-33. Calcule el pH de la piperazina 0.300 M. Calcule la concentración de cada una de las formas de la piperazina en esta solución.

10-34. (a) Halle el cociente [H_3PO_4]/[$H_2PO_4^-$] en una solución de KH_2PO_4 0.050 0 M.
(b) Halle el mismo cociente para K_2HPO_4 0.050 0 M.

10-35. El ácido barbitúrico se disocia como sigue:



$K_a = 9.8 \times 10^{-5}$

(a) Calcule el pH y la fracción disociada del ácido barbitúrico $10^{-2.00}$ M.
(b) Calcule el pH y la fracción disociada del ácido barbitúrico $10^{-10.00}$ M.
(c) Calcule el pH y la fracción asociada del barbiturato de potasio $10^{-2.00}$ M.

10-36. Calcule cuántos mililitros de KOH 0.626 M deben agregarse a 5.00 g de HEPES (Tabla 11-2) para tener un pH de 7.40.

10-37. Utilice las ecuaciones 10-64 y 10-65 para hallar las concentraciones de HA y A^- en una solución preparada por la mezcla de 0.002 000 mol de ácido acético con 0.004 000 mol de acetato de sodio en 1.000 L de agua.

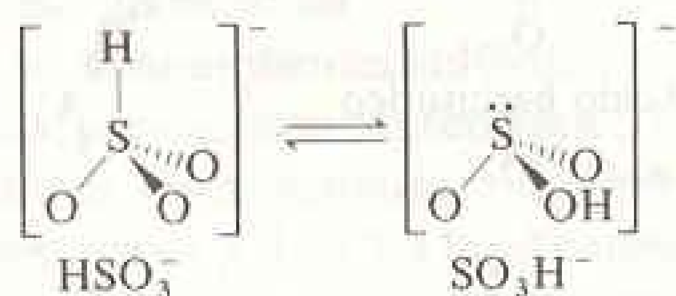
10-38. Halle el pH y la concentración de cada especie de la lisina en una solución de monoclorhidrato de lisina 0.010 0 M.

10-39. (a) Calcule cuántos mililitros de HCl 0.100 M deben agregarse a cuántos gramos de acetato de sodio dihidratado ($NaOAc \cdot 2H_2O$, P.F. 118.06) a 5°C para preparar 250.0 mL de tampón 0.100 M con pH 5.00. A 5°C, $pK_w = 14.734$, y para el ácido acético $pK_a = 4.770$.
(b) Si se mezcla lo que se calcula en la parte (a), el pH no será de 5.00. Describa la forma en que se prepararía realmente este tampón en el laboratorio.

10-40. Para el ácido acético, la dependencia de pK_a respecto a la temperatura se da en la siguiente tabla. Diga si es endotérmica o exotérmica la disociación de este ácido (a) a 5°C (b) a 45°C

Temperatura (°C)	pK_a	Temperatura (°C)	pK_a
0	4.781	30	4.757
5	4.770	35	4.762
10	4.762	40	4.769
15	4.758	45	4.777
20	4.756	50	4.787
25	4.756		

10-41. *Termodinámica y propagación de la incertidumbre.* El ion bisulfito existe en las siguientes formas en equilibrio:



La dependencia de la constante de equilibrio respecto a la temperatura a fuerza iónica de 1.0 M está dada por $\ln K = -3.23\ (\pm 0.53) + 1.44\ (\pm 0.15) \times 10^3 \times (1/t)$, donde T está en kelvins. Puesto que $\ln K$ debe ser adimensional, el número —3.23 es adimensional y el número 1.44×10^3 tiene como unidad el kelvin.

(a) Empleando la ecuación 5-15, calcule el cambio de entalpía, ΔH°, y el cambio de entropia, ΔS°, para la reacción de isomerización. Incluya incertidumbres en sus respuestas.

(b) Calcule el cociente $[SO_3H^-]/[HSO_3^-]$ a 298 K, incluyendo la incertidumbre estimada.

10-42. Utilizando correctamente los coeficientes de actividad, calcule el pH de

(a) HBr 0.050 M (b) NaOH 0.050 M

10-43. Usando correctamente los coeficientes de actividad, calcule la fracción disociada, α, del hidroxibenceno (fenol) 50 mM en LiBr 0.050 M. Suponga que el tamaño molecular del $C_6H_5O^-$ es de 600 pm.

10-44. Utilizando correctamente los coeficientes de actividad, calcule el pH de una solución en la que el cociente moles de HC^{2-}: moles de C^{3-} es 2.00:1.00, donde H_3C es el ácido cítrico. Suponga que la fuerza iónica es de 0.010 M.

(b) ¿Cuál será el pH de la solución si la fuerza iónica se incrementa a 0.10 M manteniendo constante el cociente moles de HC^{2-}: moles de C^{3-}?

10-45. Utilice el método que se presenta en el Recuadro 10-3 para calcular las concentraciones de H^+, H_2Ox, HOx^- y Ox^{2-} en una solución 0.001 00 M de monohidrogenoxalato de sodio, NaHOx.

10-46. En este problema, tomando en cuenta las actividades se calculará correctamente el pH del anfolito de un ácido diprótico.

(a) Deduzca la ecuación 10-91 para una solución de monohidrogenoftalato de potasio (KHP en la Reacción 10-98). No desprecie los coeficientes de actividad en el cálculo.

(b) Calcule el pH del KHP 0.050 M utilizando los resultados de la parte (a). Suponga que el tamaño de los iones HP^- y P^{2-} es de 600 pm.

A10-47. Establezca, sin resolverlas, las ecuaciones exactas que se requieren para calcular la composición de un litro de una solución que contenga F_1 moles de HCl, F_2 moles de ascorbato disódico (Na_2A, la sal de un ácido débil cuyos dos valores de K_a pueden llamarse K_1 y K_2), y F_3 moles de trimetilamina (una base débil, B, cuya constante de equilibrio se llamará K_b). Incluya los coeficientes de actividad en cada lugar apropiado.

11 Titulaciones Ácido-Base

Las titulaciones (o valoraciones) ácido-base se utilizan de manera sistemática en prácticamente todos los campos de la química. En la Fig. 11-1 se presentan los resultados experimentales de la titulación de la enzima ribonucleasa, tanto con un ácido fuerte como con una base fuerte. La ribonucleasa es una proteína que consta de 124 aminoácidos. Su función es desdoblar moléculas de ácido ribonucleico (RNA). En la vecindad de pH 9.6, la enzima no posee carga neta. De los 124 aminoácidos de la enzima neutra, 16 pueden protonarse por titulación con un ácido, y 20 pueden ceder protones durante la titulación con una base.

A partir de la forma de la curva de titulación de la Fig. 11-1, es posible deducir valores aproximados de pK_a para cada grupo titulable (valorable). Esto, a su vez, proporciona una idea del entorno inmediato de ese aminoácido en el lugar que

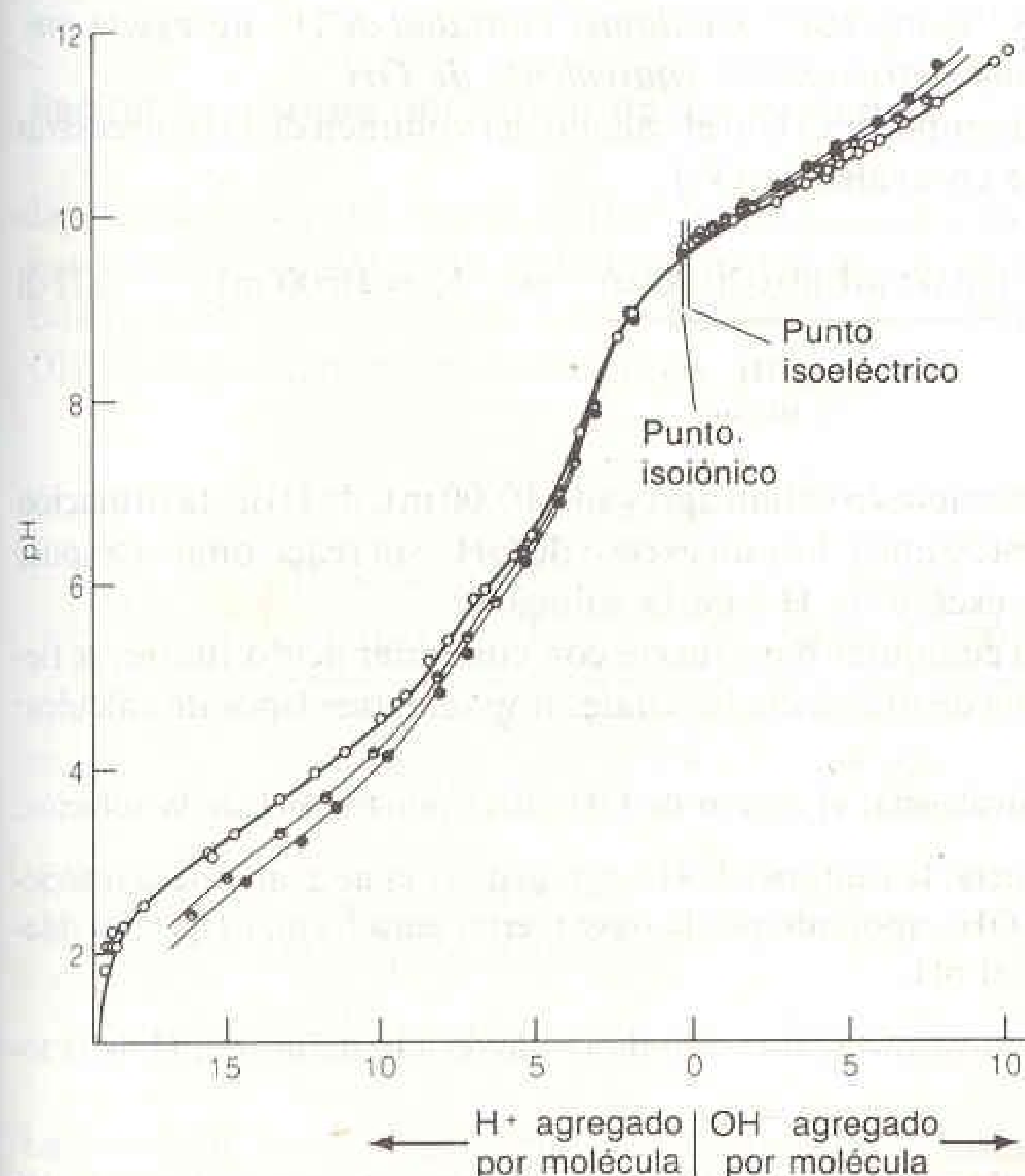


Figura 11-1
Titulación ácido-base de la enzima ribonucleasa. Los círculos representan los puntos experimentales para las siguientes fuerzas iónicas: ○ = 0.01 M, ○ = 0.03 M, y ○ = 0.15 M. La abscisa es la cantidad en moles de ácido o de base agregados por mol de enzima. Los puntos isoeléctrico e isoiónico se estudian en el Cap. 12. [C. T. Tanford y J. D. Hauenstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5287 (1976).]

ocupa en la proteína. En el caso de la ribonucleasa, se ha encontrado que tres residuos de tirosina presentan valores "normales" de pK_a ($\sim$9.95), y que otros tres tienen $pK_a > 12$. La interpretación es que tres grupos tirosina son accesibles al solvente y OH^-, mientras que los otros tres se encuentran ocultos en el seno de la proteína donde no pueden titularse fácilmente. Las curvas de la Fig. 11-1 se calcularon a partir de los valores de pK_a deducidos para todos los grupos titulables.

En este capítulo se estudia la forma de las curvas de titulación. No trataremos con moléculas tan complejas como la ribonucleasa, si bien los principios que se analizan pueden aplicarse a cualquier molécula compleja.

11-1 TITULACIÓN DE UN ÁCIDO FUERTE CON UNA BASE FUERTE

Para cada tipo de titulación que se estudia en este capítulo, *el propósito es graficar la variación del pH en función de la cantidad de titulante agregada.* Cuando alguien puede hacer esto, puede decir que comprende lo que ocurre durante la titulación y puede interpretar una curva de titulación experimental.

Primero se escribe la reacción entre el *titulante* y el *analito*.

En cada caso, el primer paso consiste en escribir la ecuación química de la reacción entre el titulante y el analito. Luego se utiliza esta ecuación para calcular la composición y el pH después de cada adición del reactivo titulante. Como un ejemplo simple, considérese la titulación de 50.00 mL de KOH 0.020 00 M con HBr 0.100 0 M. La reacción química entre el titulante y el analito es simplemente

Reacción de titulación

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (11\text{-}1)$$

Puesto que para esta reacción la constante de equilibrio es $1/K_w = 10^{14}$, es correcto decir que aquélla es "completa". *Cualquier cantidad de* H^+ *agregada consume una cantidad estequiométricamente equivalente de* OH^-.

Una forma apropiada de empezar es con el cálculo del volumen de HBr necesario para alcanzar el punto de equivalencia (V_e).

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0.100\,0\ \text{M})}_{\text{mmol HBr en el punto de equivalencia}} = \underbrace{(50.00\ \text{mL})(0.020\,00\ \text{M})}_{\text{mmol OH}^-\text{ que se titulan}} \Rightarrow V_e = 10.00\ \text{mL} \qquad (11\text{-}2)$$

Conviene tener presente que cuando se han agregado 10.00 mL de HBr, la titulación está terminada. Antes de este punto, hay un exceso de OH^- sin reaccionar. Después de alcanzar V_e, existe un exceso de H^+ en la solución.

Durante la titulación de cualquier base fuerte con cualquier ácido fuerte, se tienen tres regiones de la curva de titulación las cuales implican tres tipos de cálculos:

1. Antes del punto de equivalencia, el exceso de OH^- determina el pH de la solución.
2. En el punto de equivalencia, la cantidad de H^+ agregada es la necesaria para reaccionar con la totalidad del OH^- aportado por la base fuerte, para formar H_2O. La disociación del agua define el pH.
3. Después del punto de equivalencia, el exceso de H^+ agregado define el pH de la solución.

Enseguida se realizan cálculos tipo para cada región. Los resultados de los cálculos se presentan en la Tabla 11-1 y se grafican en la Fig. 11-2.

Tabla 11-1
Resultados de los cálculos para la titulación de 50.00 mL de KOH 0.020 00 M con HBr 0.100 0 M

	mL de HBr agregados (V_a)	Concentración de OH^- sin reaccionar (M)	Concentración del exceso de H^+ (M)	pH
Región 1	0.00	0.020 0		12.30
	1.00	0.017 6		12.24
	2.00	0.015 4		12.18
	3.00	0.013 2		12.12
	4.00	0.011 1		12.04
	5.00	0.009 09		11.95
	6.00	0.007 14		11.85
	7.00	0.005 26		11.72
	8.00	0.003 45		11.53
	9.00	0.001 69		11.22
	9.50	0.000 840		10.92
	9.90	0.000 167		10.22
	9.99	0.000 016 6		9.22
Región 2	10.00	—	—	7.00
Región 3	10.01		0.000 016 7	4.78
	10.10		0.000 166	3.78
	10.50		0.000 826	3.08
	11.00		0.001 64	2.79
	12.00		0.003 23	2.49
	13.00		0.004 76	2.32
	14.00		0.006 25	2.20
	15.00		0.007 69	2.11
	16.00		0.009 09	2.04

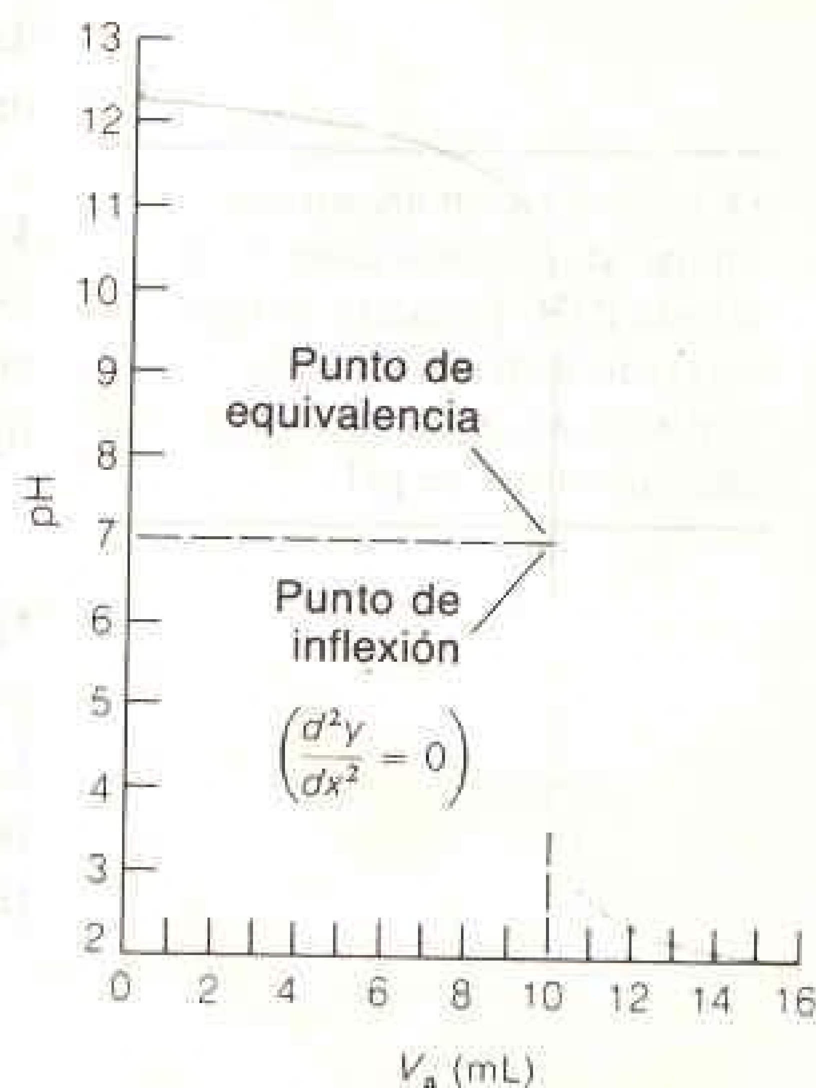


Figura 11-2
Curva de titulación teórica para la reacción de 50.00 mL de KOH 0.020 00 M con HBr 0.100 0 M. El punto de equivalencia también es un punto de inflexión.

Región 1: Antes del Punto de Equivalencia

Después de agregar 3.00 mL de HBr se han titulado tres décimos de analito, puesto que se requieren 10.00 mL de HBr para alcanzar el punto de equivalencia. La fracción de OH^- que queda sin titular es igual a siete décimos. La concentración de OH^- que permanece en el matraz es

Antes del punto de equivalencia, se tiene un exceso de OH^-.

$$[OH^-] = \underbrace{\left(\frac{10.00 - 3.00}{10.00}\right)}_{\substack{\text{Fracción de OH}^- \\ \text{sin solución} \\ \text{inicial de OH}}} \underbrace{(0.020\,00)}_{\substack{\text{Concentración} \\ \text{inicial} \\ \text{de OH}^-}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen inicial de OH}^-}{50.00}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{50.00 + 3.00}}\right)}_{\substack{\text{Factor de} \\ \text{dilución}}} = 0.013\,2\ \text{M} \quad (11\text{-}3)$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.013\,2}$$
$$= 7.5_8 \times 10^{-13}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 12.12 \quad (11\text{-}4)$$

La ecuación 11-3 es un ejemplo de un tipo de cálculo que fue presentado en la Secc. 9-5, al tratar las titulaciones por precipitación. Esta fórmula indica que la concentración de OH^- es igual a cierta fracción de la concentración inicial, corregi-

da para considerar el efecto de dilución. El factor de dilución es igual al volumen inicial de OH^-, dividido entre el volumen total de solución.

Desafío: Con un algoritmo similar al de la ecuación 11-3, calcule $[OH^-]$ cuando se han agregado 6.00 mL de HBr. Verifique en la Tabla 11-1 el valor obtenido de pH.

En la Tabla 11-1 y en la Fig. 11-2, el volumen de ácido agregado se designa V_a. Todos los valores de esa tabla se expresan con dos cifras después del punto decimal, independientemente de que sean o no cifras significativas. Esto se hará en el resto del libro con fines de congruencia y también porque eso representa el límite usual de exactitud de las mediciones de pH.

Región 2: En el Punto de Equivalencia

La región 2 es el punto de equivalencia, donde la cantidad de H^+ agregada es la necesaria para reaccionar con todo el OH^- del analito. La misma solución podría prepararse disolviendo KBr en agua. La disociación del agua determina el pH:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (11\text{-}5)$$

$$\qquad x \qquad x$$

Sólo en el caso de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte, se tiene pH = 7.00 en el punto de equivalencia.

$$K_w = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1.00 \times 10^{-7}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7.00 \qquad (11\text{-}6)$$

En el punto de equivalencia de la titulación de cualquier base (o ácido) fuerte con un ácido (o base) fuerte, el pH será de 7.00 a 25°C.

Como se verá en la Secc. 11-2, *el pH en el punto de equivalencia de la titulación de ácidos o bases débiles no es 7.00.* El pH es 7.00 sólo si la titulación implica un ácido fuerte y una base fuerte.

Región 3: Después del Punto de Equivalencia

Después del punto se equivalencia, se añade un exceso de HBr a la solución. La concentración del exceso de H^+ en, digamos, 10.50 mL, está dada por

Después del punto de equivalencia se tiene un exceso de H^+.

$$[H^+] = \underbrace{(0.100\,0)}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial de } H^+}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen de } H^+\text{ en solución}}{0.50}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{50.00 + 10.50}}\right)}_{\substack{\text{Factor de}\\ \text{dilución}}} = 8.26 \times 10^{-4}\ \text{M} \qquad (11\text{-}7)$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 3.08 \qquad (11\text{-}8)$$

Cuando V_a = 10.50 mL, el exceso es exactamente $V_a - V_e$ = 10.50 − 10.00 = 0.50 mL de HBr. Éste es el motivo por el cual aparece el término 0.50 en el factor de dilución.

Curva de Titulación

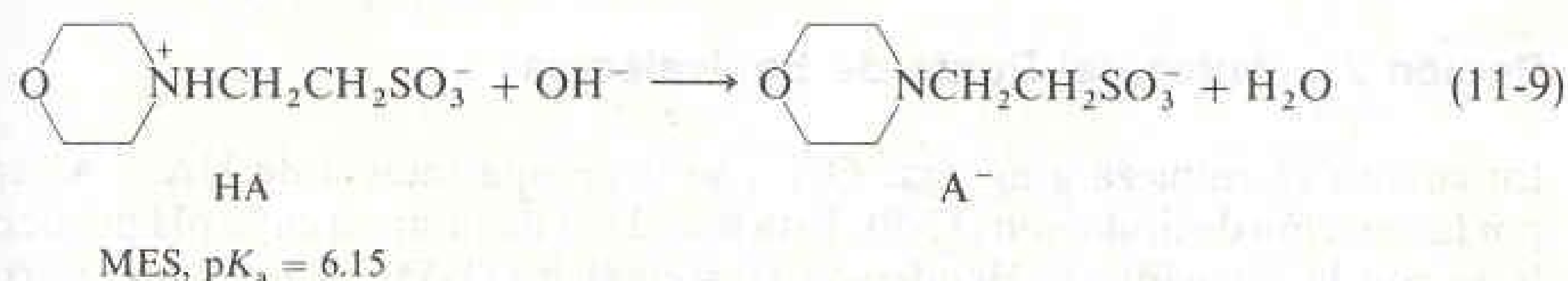
La curva de titulación completa se presenta en la Fig. 11-2. La característica de prácticamente todas las titulaciones aprovechables desde el punto de vista analítico

es un cambio brusco del pH en la vecindad del punto de equivalencia. En este punto, la pendiente (dpH/dV_a) es máxima. También es un punto de inflexión. Repitiendo un enunciado importante, el pH en el punto de equivalencia es igual a 7.00 *sólo* en el caso de una titulación ácido fuerte-base fuerte. Cuando uno o ambos reactivos son débiles, el pH en el punto de equivalencia *no* es igual a 7.00 e incluso puede diferir considerablemente de dicho valor.

11-2 TITULACIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL CON UNA BASE FUERTE

La titulación de un ácido fuerte con una base débil permitirá al lector poner en práctica todos los conocimientos de la química ácido-base que ha adquirido hasta el momento. El ejemplo que se examinará enseguida es la titulación de 50.00 mL de MES 0.020 00 M con NaOH 0.100 0 M. MES es la abreviación de ácido 2-(*N*-morfolino)etanosulfónico, el cual es un ácido débil con $pK_a = 6.15$.

La *reacción de titulación* es



Siempre se empieza por escribir la reacción de titulación.

Un examen de la Reacción 11-9 revela que es la reacción opuesta a la hidrólisis de la base A^-, caracterizada por K_b. De este modo, la constante de equilibrio para la Reacción 11-9 es $K = 1/K_b = 1/(K_w/K_a \text{ (para HA)}) = 7.1 \times 10^7$. La constante de equilibrio es tan grande que puede decirse que la reacción es completa después de cada adición de OH^-. Como se vio en el Recuadro 10-2, *las especies fuerte y débil reaccionan de manera completa.*

Especies fuerte + débil → la reacción es completa.

Es muy conveniente calcular primero el volumen de base, V_b, que se requiere para alcanzar el punto de equivalencia.

$$\underbrace{(V_b(\text{mL}))(0.100\,0\ \text{M})}_{\text{mmol de la base}} = \underbrace{(50.00\ \text{mL})(0.020\,00\ \text{M})}_{\text{mmol de HA}} \Rightarrow V_b = 10.00\ \text{mL} \qquad (11\text{-}10)$$

Los cálculos para este problema de titulación son de cuatro tipos:

1. Antes de añadir la base, la solución sólo contiene HA en agua. Éste es un problema de cálculo del pH de un ácido débil, definido por el equilibrio

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad (11\text{-}11)$$

2. Desde la primera adición de NaOH hasta justo antes de alcanzar el punto de equivalencia, se tiene una mezcla de HA sin reaccionar y A^- producido por la Reacción 11-9. Se trata de un *tampón.* Puede utilizarse la ecuación de Henderson-Hasselbalch para obtener el pH.
3. En el punto de equivalencia, "todo" el HA se ha convertido en A^-. El problema es el mismo que si la solución se hubiera preparado disolviendo simplemente A^- en agua. Tenemos un problema de base débil en el cual el pH es determinado por la reacción

$$A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^- \qquad (11\text{-}12)$$

4. Después del punto de equivalencia, lo que se hace es añadir un exceso de NaOH a una solución de A^-. Es una aproximación satisfactoria considerar que la base fuerte impone el pH de la solución. El pH se calcula simplemente como si se hubiera agregado el NaOH al agua. Se despreciará el efecto muy pequeño de la presencia de A^-.

Región 1: Antes de Agregar la Base

Antes de añadir cualquier cantidad de base, se tiene una solución de HA 0.020 00 M con $pK_a = 6.15$. Éste es simplemente un problema de ácido débil.

La sólución inicial sólo contiene el ácido débil HA.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = 10^{-6.15}$$

$$F - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.020\,00 - x} = K_a \quad \Rightarrow \quad x = 1.19 \times 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad pH = 3.93 \qquad (11\text{-}13)$$

Región 2: Antes del Punto de Equivalencia

Antes del punto de equivalencia, se tiene una mezcla *tampón* de HA y A^-.

En cuanto se empieza a agregar OH^-, se tiene una mezcla de HA y A^- creada por la reacción de titulación (11-9). Esta mezcla es un tampón cuyo pH puede calcularse con la ecuación de Henderson-Hasselbalch (11-55) una vez que se conoce el cociente $[A^-]/[HA]$.

Supóngase que se desea calcular el cociente $[A^-]/[HA]$ cuando se han agregado 3.00 mL de OH^-. Puesto que $V_e = 10.00$ mL, la cantidad de base agregada es la requerida para reaccionar con tres décimos de HA. Podemos hacer una tabla en la que aparezcan las concentraciones relativas antes y después de la reacción:

Reacción de titulación:	HA	+ OH^-	→ A^- + H_2O
Cantidades relativas iniciales: (HA ≡ 1):	1	$\frac{3}{10}$	—
Cantidades relativas finales:	$\frac{7}{10}$	—	$\frac{3}{10}$

Una vez que se conoce el *cociente* $[A^-]/[HA]$ en cualquier solución, es posible calcular el pH:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 6.15 + \log\frac{\frac{3}{10}}{\frac{7}{10}} = 5.78 \qquad (11\text{-}14)$$

El punto en que el volumen de titulante es ½ V_e es especial en cualquier titulación.

	HA	+ OH^-	→ A^- + H_2O
Cantidades relativas iniciales:	1	$\frac{1}{2}$	—
Cantidades relativas finales:	$\frac{1}{2}$	—	$\frac{1}{2}$

Cuando $V_b = ½ V_e$, pH = pK_a. Éste es un punto característico de cualquier titulación.

$$pH = pK_a + \log\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} = pK_a$$

Cuando el volumen de titulante es ½ V_e, se tiene que pH = pK_a para el ácido HA (despreciando los coeficientes de actividad). Cuando se tiene una curva experi-

mental de titulación, se puede encontrar el valor aproximado de pK_a leyendo el pH cuando $V_b = \frac{1}{2} V_e$, donde V_b es el volumen de base añadido. (Para obtener el valor de pK_a real es necesario conocer la fuerza ionica y los coeficientes de actividad.)

Al considerar la cantidad de OH^- requerida para reaccionar con HA, no es necesario preocuparse por la pequeña cantidad de HA que se disocia para formar A^- en ausencia de OH^-. El motivo se explica en el Recuadro 11-1.

Recuadro 11-1 RESPUESTA A UNA PREGUNTA ATORMENTADORA

Consideremos la titulación de 100 mL de una solución del ácido débil HA 1.00 M con NaOH 1.00 M. El punto de equivalencia se presenta en V_b = 100 mL. Para cualquier punto situado entre V_b = 0 y V_b = 100 mL, una parte de HA se habrá transformado en A^- y el resto permanecerá como HA. Después de añadir 10 mL de NaOH, el pH se calcula como sigue:

Reacción de titulación:	HA	+ OH^-	→ A^-	+ H_2O
mmol iniciales:	100	10	—	—
mmol finales:	90	—	10	—

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = \text{p}K_a + \log\frac{10}{90}$$

Después de reflexionar un instante se podría pensar: "¡Cuidado! La solución inicial contiene algo de A^- en equilibrio con HA. Deben existir menos de 100 mmol de HA y una pequeña cantidad de A^- al inicio. ¿No provoca esto que la respuesta esté equivocada?"

¡De ninguna manera! La razón es fácil de ver con un poco de arittmética. Supóngase que HA se disocia para formar 1 mmol de A^- antes de cualquier adición de NaOH.

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad \text{(A)}$$

Solución inicial: 99 mmol 1 mmol 1 mmol

La solución contiene 1 mmol de H^+, 1 mmol de A^- y 99 mmol de HA.

Después de añadir 10 mmol de OH^-, 1 mmol reacciona con los iones hidronio libres y 9 mmol reaccionan con el ácido débil HA.

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad \text{(B)}$$

1 mmol 1 mmol 1 mmol

$$HA + OH^- \rightarrow A^- \qquad \text{(C)}$$

9 mmol 9 mmol 9 mmol

La solución resultante contiene 1 mmol de A^- procedente de la Reacción A y 9 mmol de A^- procedentes de la Reacción C. La cantidad total de HA es 99 mmol. Éstas son exactamente las mismas cantidades que se evaluaron sin tener en cuenta la disociación inicial de HA.

Conclusión: Una mezcla de HA y OH^- puede tratarse como si no ocurriese la disociación de HA antes de añadir NaOH.

Consejo. En cuanto se reconozca una mezcla de HA y A^- en cualquier solución, *debe advertirse que se tiene un tampón.* Es posible calcular el pH cuando se conoce el cociente $[A^-]/[HA]$.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Es necesario aprender a reconocer los tampones. Acechan en cualquier rincón de la química ácido-base.

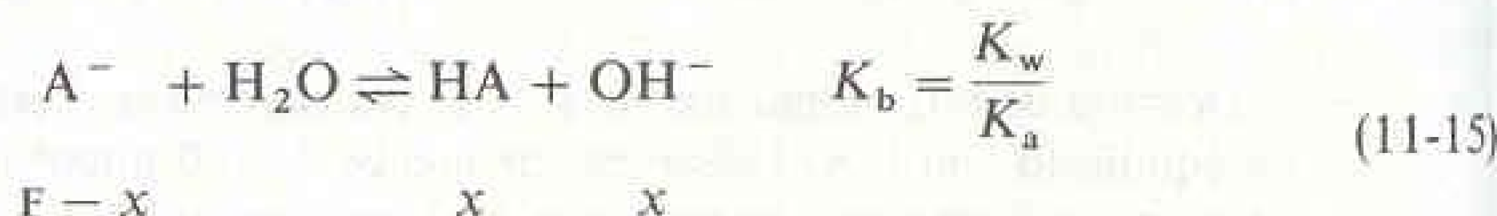
Región 3: En el Punto de Equivalencia

En el punto de equivalencia, HA se ha convertido en la *base débil* A

En el punto de equivalencia, la cantidad de NaOH agregada es justo suficiente para reaccionar estequiométricamente con el HA.

Reacción de titulación:	HA	+ OH^- →	A^- + H_2O
Cantidades relativas iniciales:	1	1	—
Cantidades relativas finales:	—	—	1

La solución resultante "sólo" contiene A^-. La misma solución habría podido prepararse disolviendo la sal Na^+A^- en el mismo volumen de agua destilada. Una solución de $Na+A^-$ *no es más que la de una base débil.* Para calcular el pH de la solución de una base débil, se escribe la reacción que ésta experimenta con el agua:



$$\underset{F-x}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} \tag{11-15}$$

La única dificultad estriba en que la concentración formal de A^- ya no es igual a 0.020 00 M, que era la concentración inicial de HA. La especie A^- sufrió el efecto de dilución causado por la adición de NaOH con la bureta:

$$F' = \underbrace{(0.020\,00)}_{\text{Concentración inicial de HA}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen inicial de HA}}{50.00}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{50.00 + 10.00}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0.016\,7\text{ M} \tag{11-16}$$

Con este valor de F' se puede resolver el problema:

$$\frac{x^2}{F' - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1.43 \times 10^{-8} \quad \Rightarrow \quad x = 1.54 \times 10^{-5}\text{ M} \tag{11-17}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log \frac{K_w}{x} = 9.18 \tag{11-18}$$

En el punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte, el pH es mayor de 7.

En el punto de equivalencia de esta titulación, el pH es 9.18. **No es 7.00.** En el caso de la titulación de un ácido débil, el pH en el punto de equivalencia siempre se sitúa por encima de 7, puesto que en ese punto el ácido se transforma en su base conjugada.

Región 4: Después del Punto de Equivalencia

Ahora se está agregando NaOH a una solución de A^-. El NaOH es una base de mayor fuerza que A^-, de manera que es una buena aproximación considerar que el pH es determinado por la concentración del exceso de OH^- en la solución. Calculemos el pH cuando V_b = 10.00 mL. Esto es, justo 0.10 mL después de pasar V_e. La concentración del exceso de OH^- es

En este caso se supone que el pH depende del exceso de OH^-.

$$[OH^-] = \underbrace{(0.100\,0)}_{\text{Volumen de } OH^- \text{ en exceso}}\underbrace{\left(\frac{0.10}{50.00 + 10.10}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 1.66 \times 10^{-4}\ M \tag{11-19}$$

(Concentración inicial de OH^-; Volumen total de solución)

$$pH = -\log \frac{K_w}{[OH^-]} = 10.22 \tag{11-20}$$

Desafío: Compare la concentración de OH^- debida al exceso de titulante para V_b = 10.10 mL con la causada por la hidrólisis de A^-. Convénzase de que es correcto despreciar la contribución de A^- al pH después del punto de equivalencia.

Curva de Titulación

En la Tabla 11-2 se resumen los resultados de los cálculos relativos a la titulación de MES con NaOH. La curva de titulación calculada se presenta en la Fig. 11-3. En la curva se observan dos puntos fácilmente identificables. Uno de ellos es el punto de equivalencia, que es el de mayor pendiente en la curva. El otro es el punto donde $V_b = \frac{1}{2}V_e$ y pH = pK_a. Este último punto es también un punto de inflexión, y tiene la pendiente mínima.

Puntos característicos de una titulación:
cuando $V_b = V_e$, la pendiente de la curva es máxima.
Cuando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, pH = pK_a y la pendiente es mínima.

Tabla 11-2
Cálculos para la curva de titulación de 50.00 mL de MES 0.020 00 m con NaOH 0.100 0 M

	mL de base agregados (V_b)	pH
Región 1	0.00	3.93
Región 2	0.50	4.87
	1.00	5.20
	2.00	5.55
	3.00	5.78
	4.00	5.97
	5.00	6.15
	6.00	6.33
	7.00	6.52
	8.00	6.75
	9.00	7.10
	9.50	7.43
	9.90	8.15
Región 3	10.00	9.18
Región 4	10.10	10.22
	10.50	10.91
	11.00	11.21
	12.00	11.50
	13.00	11.67
	14.00	11.79
	15.00	11.88
	16.00	11.95

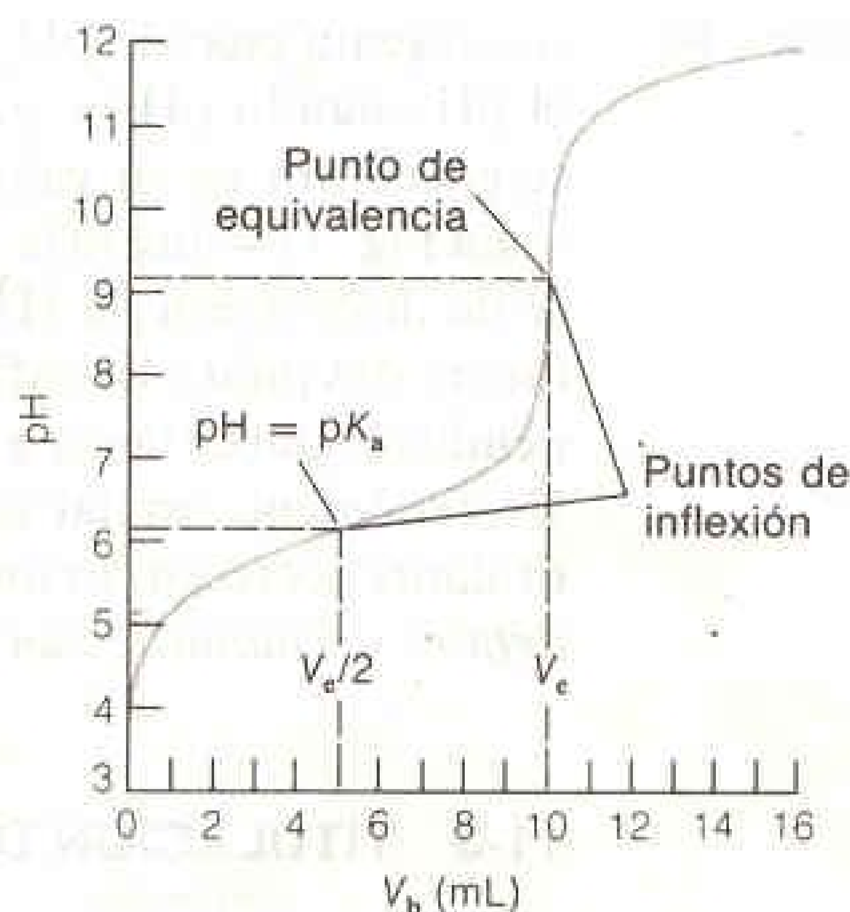


Figura 11-3
Curva de titulación teórica para la reacción de 50.00 mL de MES 0.020 00 M con NaOH 0.100 0 M.

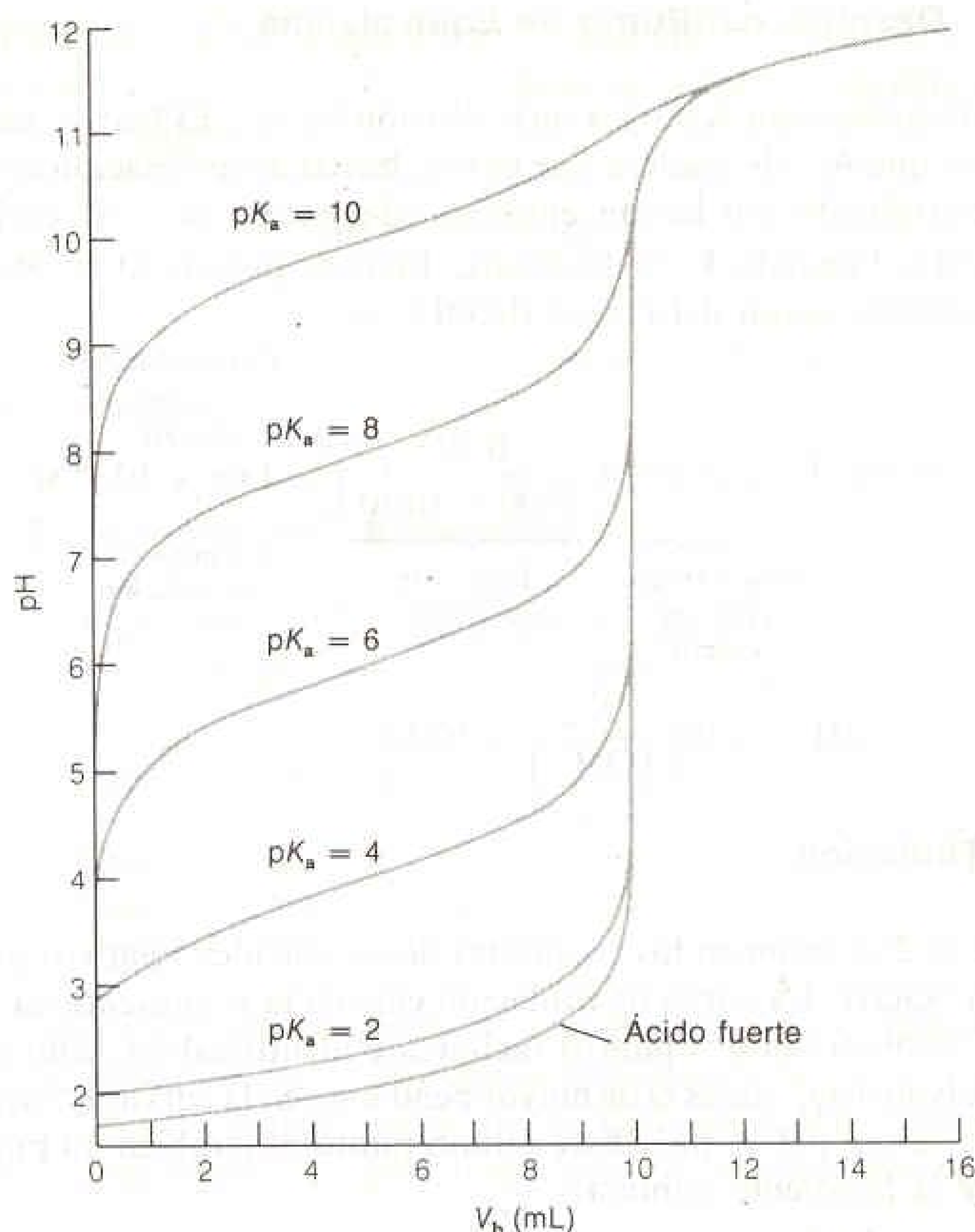


Figura 11-4
Curvas de titulación teóricas para la reacción de 50.0 mL de un ácido HA 0.020 0 M con NaOH 0.100 0 M. A medida que el ácido se hace más débil, el cambio de pendiente en el punto de equivalencia es menos notable.

La *capacidad tamponadora* es una capacidad de oponerse a los cambios de pH.

Si se revisa la Fig. 10-4, se observará que *la máxima capacidad tamponadora* se presenta cuando pH = pK_a. Esto es, la solución resiste mejor los cambios en el pH cuando pH = pK_a (y V_b = ½ V_e); por lo tanto, la pendiente (dpH/dV_b) se encuentra en su valor mínimo.

La Fig. 11-4 ilustra la dependencia de la curva de titulación respecto a la constante de disociación de HA. A medida que disminuye K_a, lo hace también la pendiente del punto de inflexión en la vecindad del punto de equivalencia, y dicha pendiente puede llegar a ser tan suave que el punto de inflexión no pueda detectarse. Un fenómeno similar ocurre a medida que la concentración del analito o la del titulante decrecen. *Es impráctico titular un ácido o una base cuando son demasiado débiles o cuando están demasiado diluidos.*

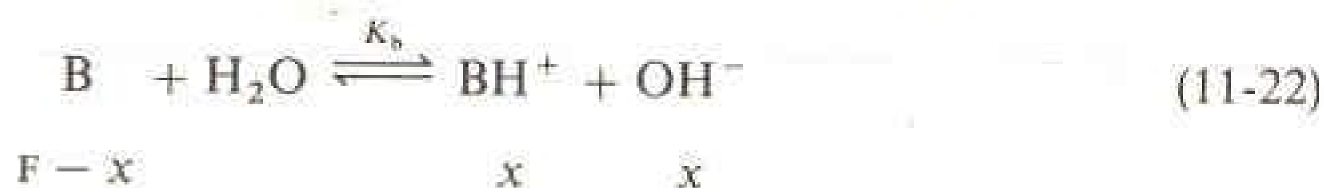
11-3 TITULACIÓN DE UNA BASE DÉBIL CON UN ÁCIDO FUERTE

La titulación de una base débil con un ácido fuerte es exactamente lo contrario de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. La *reacción de titulación* es

$$B + H^+ \rightarrow BH^+ \qquad (11\text{-}21)$$

Puesto que los reactivos son una base débil y un ácido fuerte, la reacción es esencialmente completa después de cada adición del ácido. Se tienen cuatro regiones distintas en la curva de titulación:

1. Antes de añadir el ácido, la solución sólo contiene la base débil, B, en agua. La hidrólisis de la base, caracterizada por K_b, es la reacción que determina el pH:



$$\underset{F-x}{B} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-} \quad (11\text{-}22)$$

Cuando $V_a = 0$, se tiene un problema de base débil.

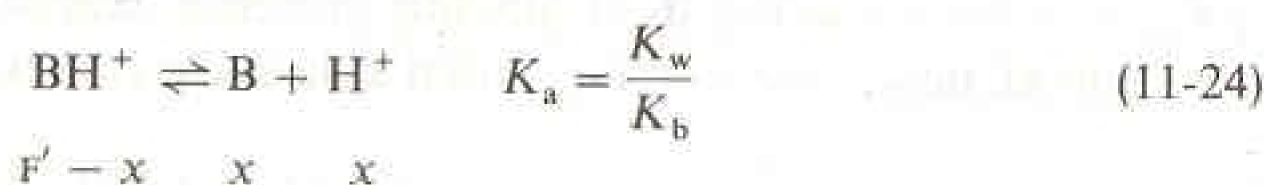
2. Entre el inicio de la titulación y el punto de equivalencia, se tiene una mezcla de B y BH^+; *un tampón*. El pH se calcula mediante

$$pH = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (11\text{-}23)$$

Cuando $0 < V_a < V_e$, se tiene un *tampón*.

Al continuar agregando ácido (incremento de V_a), se alcanza un punto particular en el que $V_a = \frac{1}{2} V_e$ y $pH = pK_a$ (para el BH^+). Como antes, pK_a (y en consecuencia pK_b) puede obtenerse fácilmente a partir de la curva de titulación.

3. En el punto de equivalencia, B se ha convertido en BH^+, un ácido débil. El pH se calcula considerando la reacción de disociación del ácido BH^+.



$$\underset{F'-x}{BH^+} \rightleftharpoons \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+} \qquad K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad (11\text{-}24)$$

Cuando $V_a = V_e$, la solución contiene el ácido débil BH^+.

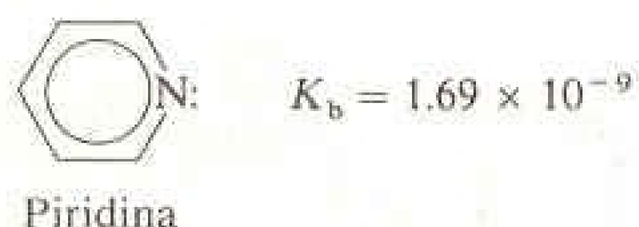
La concentración formal de BH^+, F', no es la concentración formal de partida de B, puesto que ha ocurrido el efecto de dilución. En el punto de equilibrio, dado que la solución contiene BH^+, ésta es ácida. *El pH en el punto de equivalencia debe ser menor de 7.*

4. Después del punto de equivalencia, existe un exceso de H^+ en la solución. El problema se trata considerando sólo la concentración del exceso de H^+ y despreciando la contribución del ácido débil, BH^+.

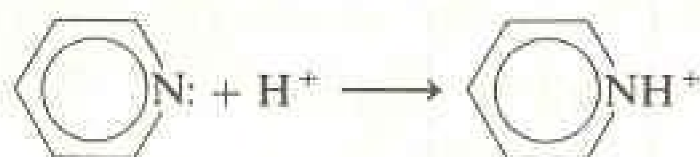
Cuando $V_a > V_e$, se tiene un exceso de *ácido fuerte*.

EJEMPLO: Titulación de la Piridina con HCl

Considérese la titulación de 25.00 mL de piridina 0.083 64 M con HCl 0.106 7 M.



La reacción de titulación es



y el punto de equivalencia se sitúa en 19.60 mL:

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0.106\,7\ \text{M})}_{\text{mmol de HCl}} = \underbrace{(25.00\ \text{mL})(0.083\,64\ \text{M})}_{\text{mmol de piridina}} \Rightarrow V_e = 19.60\ \text{mL}$$

Hallar el pH cuando $V_a = 4.63$ mL.

Una parte de la piridina se neutraliza, por lo que existe una mezcla de piridina y ion piridinio: *un tampón*. La fracción de piridina titulada es $4.63/19.60 = 0.236$, puesto que

se requieren 19.60 mL para titular la muestra completa. La fracción de piridina que queda es (19.60 − 4.63)/19.60 = 0.764. El pH es

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a\left(= -\log\frac{K_w}{K_b}\right) + \log\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{BH}^+]}$$

$$= 5.23 + \log\frac{0.764}{0.236} = 5.74$$

11-4 TITULACIONES EN SISTEMAS DIPRÓTICOS

Los principos expuestos para la titulación de ácidos y bases monopróticos se amplían fácilmente a las titulaciones de ácidos y bases polipróticos. Tales principios se demuestran en esta sección mediante algunos cálculos representativos.

Un Caso Típico

La curva superior de la Fig. 11-5 es la calculada para la titulación de 10.0 mL de base (B) 0.100 M con HCl 0.100 M. La base es diprótica, con $\mathrm{p}K_{b1} = 4.00$ y $\mathrm{p}K_{b2} = 9.00$. La curva de titulación presenta cambios notables en los dos puntos de equivalencia, que corresponden a las reacciones

$$\mathrm{B} + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{BH}^+ \qquad (11\text{-}25)$$

$$\mathrm{BH}^+ + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{BH}_2^{2+} \qquad (11\text{-}26)$$

El volumen del primer punto de equivalencia es 10.0 mL puesto que

$$\underbrace{V_e(\mathrm{mL})(0.100\ \mathrm{M})}_{\text{mmol de HCl}} = \underbrace{(10.0\ \mathrm{mL})(0.100\ 0\ \mathrm{M})}_{\text{mmol de B}} \qquad (11\text{-}27)$$

$$V_e = 10.0\ \mathrm{mL}$$

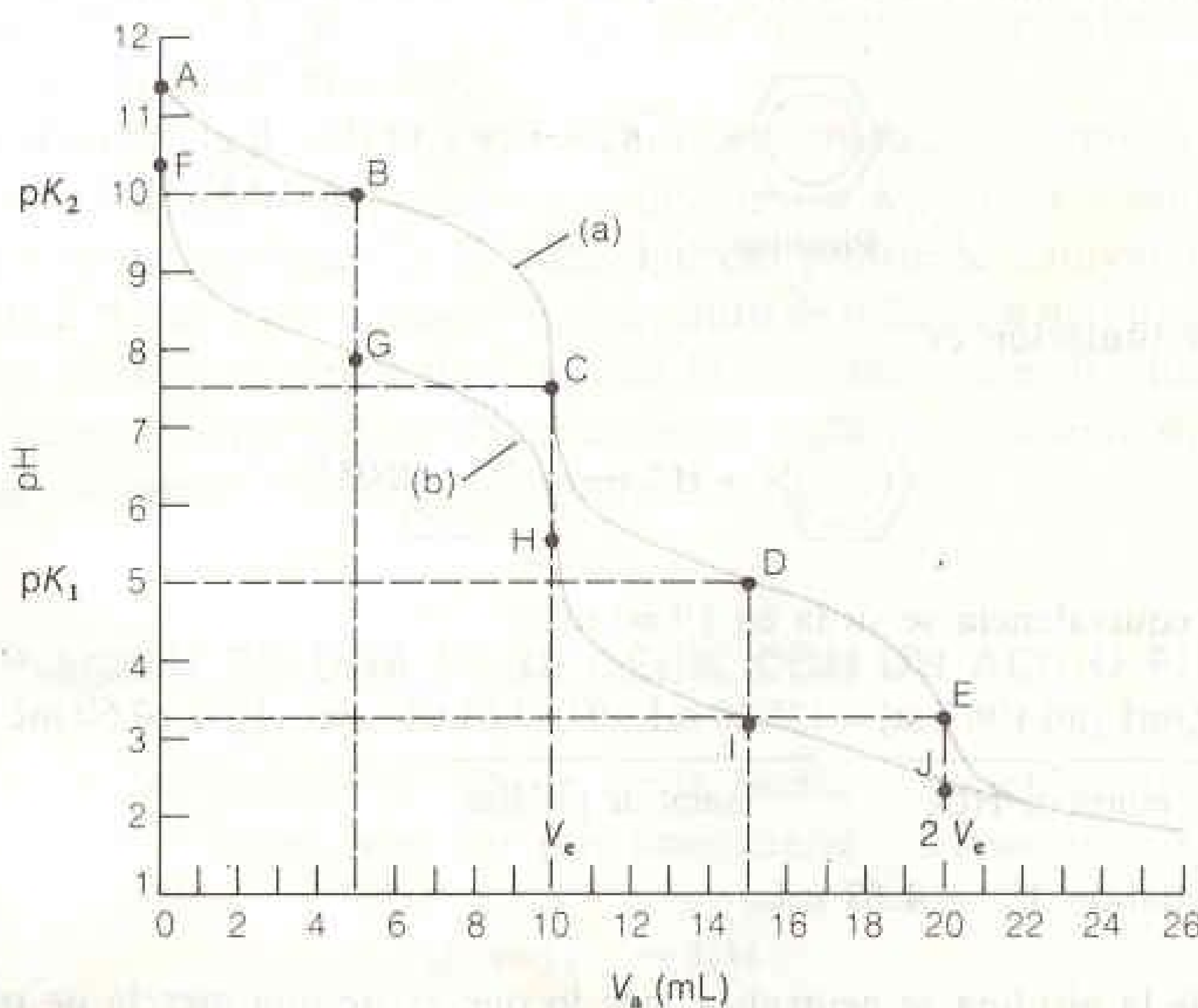


Figura 11-5
(a) Curva de titulación para la reacción de 10.00 mL de una base 0.100 M ($\mathrm{p}K_{b1} = 4.00$, $\mathrm{p}K_{b2} = 9.00$) con HCl 0.100 M. Los dos puntos de equivalencia están señalados por C y E. Los puntos B y D son los de semineutralización, cuyos valores de pH son iguales a $\mathrm{p}K_{a2}$ y $\mathrm{p}K_{a1}$, respectivamente. (b) Curva de titulación para la reacción de 10.0 mL de nicotina 0.100 M ($\mathrm{p}K_{b1} = 6.15$, $\mathrm{p}K_{b2} = 10.85$) con HCl 0.100 M.

El volumen en el segundo punto de equivalencia debe ser $2V_e$, en virtud de que la Reacción 11-26 requiere exactamente la misma cantidad de moles de HCl que la Reacción 11-25.

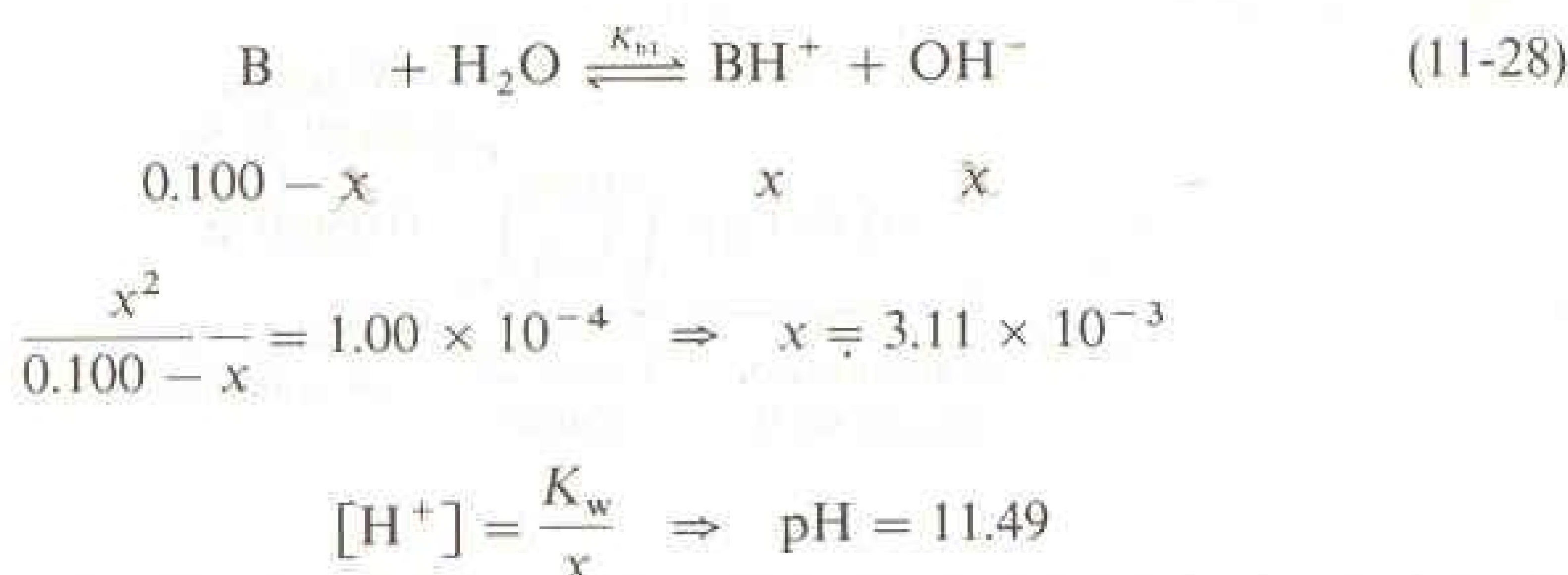
El cálculo del pH en cada punto a lo largo de la curva es muy similar al que se hace para los puntos correspondientes en la titulación de una sustancia monoprótica. Enseguida se examina cada punto, desde A hasta E de la Fig. 11-5.

Siempre se tiene que $V_{e2} = V_{e1}$.

Punto A

Antes de añadir ácido, la solución sólo contiene B, una base débil, cuyo pH es regido por la reacción

Recuérdese que la forma totalmente desprotonada de un compuesto dibásico puede tratarse como si fuera monobásica. (Puede despreciarse la reacción de hidrólisis regida por K_{b2}.)



$$B + H_2O \underset{}{\overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons}} BH^+ + OH^- \qquad (11\text{-}28)$$

$$0.100 - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.100 - x} = 1.00 \times 10^{-4} \Rightarrow x = 3.11 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{x} \Rightarrow pH = 11.49$$

Punto B

Para cualquier punto situado entre A (el punto inicial) y C (primer punto de equivalencia), se tiene un tampón constituido por B y BH^+. El punto B se sitúa a la mitad de la distancia hasta el punto de equivalencia, de modo que $[B] = [BH^+]$. El pH se calcula con la ecuación de Henderson-Hasselbalch *aplicada al ácido débil*, BH^+, cuya constante de disociación es K_{a2} para BH_2^{2+}. El valor de K_{a2} es

Por supuesto, el lector recuerda que

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{b1}} = 10^{-10.00} \qquad (11\text{-}29)$$

Para calcular el pH en el punto B, se escribe

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = 10.00 + \log 1 = 10.00 \qquad (11\text{-}30)$$

De modo que el pH en el punto B es precisamente pK_{a2}.

Para calcular el cociente $[B]/[BH^+]$ en cualquier punto de la región tampón, basta con encontrar qué parte del camino desde el punto A hasta el punto C de la titulación se ha recorrido. Por ejemplo, si $V_a = 1.5$ mL,

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{8.5}{1.5} \qquad (11\text{-}31)$$

debido a que se requieren 10.0 mL para alcanzar el punto de equivalencia y sólo se ha agregado 1.5 mL. El pH para $V_a = 1.5$ mL está dado por

$$pH = 10.00 + \log \frac{8.5}{1.5} = 10.75 \qquad (11\text{-}32)$$

Punto C

BH^+ es el *anfolito* de un ácido diprótico.

En el primer punto de equivalencia, B *se ha transformado en* BH^+, *el anfolito del ácido diprótico,* BH_2^{2+}. BH^+ *es tanto ácido como base.* Como se estableció en la Secc. 10-6, el pH está dado por

$pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (11\text{-}33)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación del BH_2^{2+}.

La concentración formal de BH^+ se calcula considerando el efecto de dilución de la solución inicial de B.

$$F = \underbrace{(0.100\ M)}_{\text{Concentración inicial de B}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen inicial de B}}{10.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{20.0}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0.050\,0\ M \qquad (11\text{-}34)$$

Introduciendo los valores numéricos en la ecuación 11-33, se tiene

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(10^{-5})(10^{-10})(0.050\,0) + (10^{-5})(10^{-14})}{10^{-5} + 0.050\,0}} = 3.16 \times 10^{-8} \qquad (11\text{-}35)$$

$$pH = 7.50$$

Obsérvese en este ejemplo que $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$.

Punto D

Desafío: Demuestre que si V_a fuera igual a 17.2 mL, la razón del término logarítmico sería

$$\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]} = \frac{20.0 - 17.2}{17.2 - 10.0} = \frac{2.8}{7.2}$$

Para cualquier punto situado entre C y E, puede considerarse que la solución es un tampón constituido por BH^+ (la base) y BH_2^{2+} (el ácido). Cuando V_a = 15.0 mL, $[BH^+] = [BH_2^{2+}]$ y

$$pH = pK_{a1} + \log\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]} = 5.00 + \log 1 = 5.00 \qquad (11\text{-}36)$$

Punto E

El punto E es el segundo punto de equivalencia, donde la solución es formalmente la misma que una que se prepararía disolviendo BH_2Cl_2 en agua. La concentración formal de BH_2^{2+} es

$$F = (0.100\ M)\left(\frac{\overset{\text{Volumen original de B}}{10.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{30.0}}\right) = 0.033\,3\ M \qquad (11\text{-}37)$$

El pH es determinado por la reacción de disociación del ácido BH_2^{2+}:

En el segundo punto de equivalencia se ha formado BH_2^{2+}, que puede tratarse como si fuera un ácido monoprótico débil.

$$BH_2^{2+} \rightleftharpoons BH^+ + H^+ \qquad K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b2}} \tag{11-38}$$

$$F - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.033\,3 - x} = 1.0 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 5.72 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 3.24$$

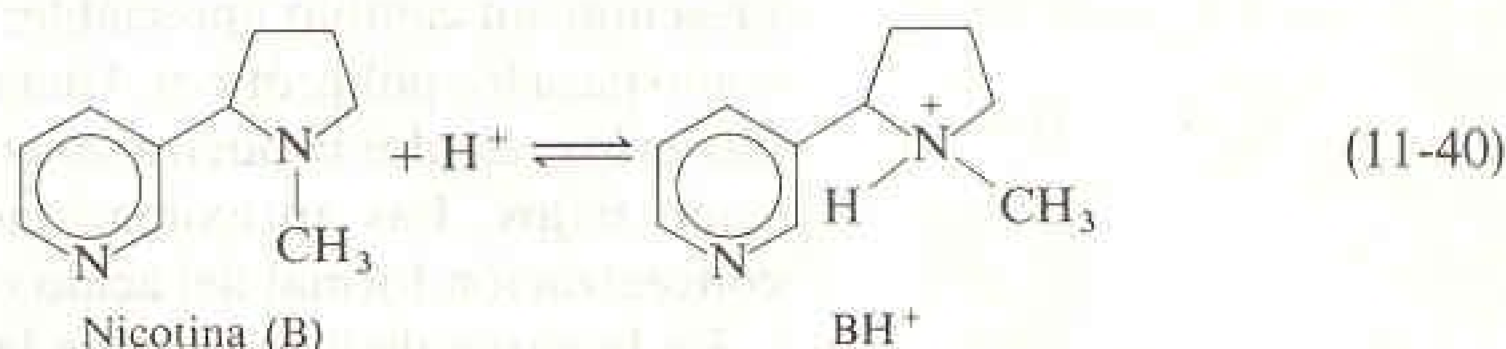
Después del segundo punto de equivalencia ($V_a > 20.0$ mL), el pH de la solución puede calcularse a partir del volumen en exceso del ácido fuerte agregado a la solución. Por ejemplo, cuando $V_a = 25.00$ mL, se tiene un exceso de 5.00 mL de HCl 0.100 M en un volumen total de 10.00 + 25.00 = 35.00 mL. El pH se obtiene expresando

$$[H^+] = (0.100\ \text{M})\left(\frac{5.00}{35.00}\right) = 1.43 \times 10^{-2}\ \text{M} \Rightarrow pH = 1.85 \tag{11-39}$$

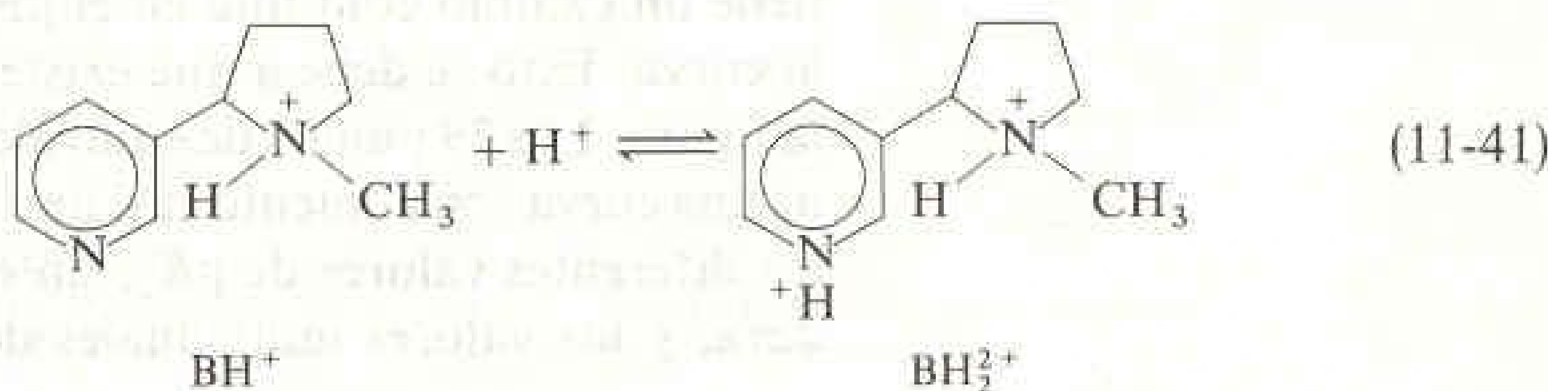
Puntos Finales Mal Definidos

Las titulaciones de muchos ácidos y bases dipróticos presentan efectivamente dos puntos finales nítidos, como se aprecia en la curva superior de la Fig. 11-5. Sin embargo, en otras titulaciones los dos puntos finales pueden no ser tan claros, como se aprecia en la curva inferior de esa figura. Esta última curva se calculó para la titulación de 10.00 mL de nicotina 0.100 M ($pK_{b1} = 6.15$, $pK_{b2} = 10.85$) con HCl 0.100 M. Las dos reacciones son

En ciertas condiciones, el punto final no es observable.



(11-40)



(11-41)

Ambas reacciones ocurren, aunque no se observa un cambio apreciable en el segundo punto de equivalencia, simplemente porque BH_2^{2+} es un ácido demasiado fuerte (o, de manera equivalente, BH^+ es una base demasiado débil).

Los valores de pH en los puntos F, G, H, I y J de la Fig. 11-5 se calculan exactamente de la misma manera que para los puntos A, B, C, D y E. Sin embargo, a medida que se va alcanzando el punto final en la zona ácida (digamos, pH ≤ 3), la aproximación según la cual todo el HCl reacciona con BH^+ para formar

BH_2^{2+} deja de ser válida. La fuerza del ácido BH_2^{2+} es suficiente para que exista en forma parcialmente disociada, en equilibrio con una cantidad apreciable de H^+ libre. Para calcular correctamente el pH, se recurre al estudio sistemático del equilibrio. Es de esta forma, mediante el uso de una computadora, como se calculó la última parte de la curva de titulación.

En la nota al pie de página al principio de la Secc. 12-4 se mencionan artículos en los que se describe la forma de emplear programas de computadora para resolver problemas de ácidos y bases y de equilibrio sin considerar las aproximaciones simplificadoras (pero a veces incorrectas) que se han venido usando.

El cálculo del pH en el punto J se realiza de manera satisfactoria aplicando el mismo procedimiento que para el punto E. Esto es, en el punto J la solución contiene la sal $[BH_2^{2+}][Cl^-]_2$, cualquiera que haya sido la manera de formarla, por titulación o por disolución de BH_2Cl_2 en agua. El pH calculado para el punto J es 2.35.

Como ejemplo de lo que debería poner a uno en guardia contra las aproximaciones no válidas, supóngase que se trata de calcular el pH cuando $V_a = 21.0$ mL. Se utiliza la aproximación según la cual el exceso de HCl es el que determina el pH.

$$[H^+] \approx \underbrace{(0.100\ \text{M})}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial de HCl}}} \underbrace{\left(\frac{1.0}{31.0}\right)}_{\substack{\text{Factor de}\\ \text{dilución}}} = 3.2 \times 10^{-3}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad pH = 2.49 \qquad (11\text{-}42)$$

(1.0: Volumen de HCl en exceso; 31.0: Volumen total de solución)

Para este valor de V_a situado después del segundo punto de equivalencia, se calcula pH = 2.49. Sin embargo, se calculó correctamente que el pH en el punto de equivalencia es 2.35, lo cual resulta menor que 2.49. El pH no puede cambiar su sentido de variación y empezar a crecer. Si el pH en el punto J es correcto, el valor 2.49 que se calcula cuando $V_a = 21.0$ mL debe estar equivocado. Esto obedece a que se despreció la contribución de $[H^+]$ procedente de la disociación del BH_2^{2+}, el cual es un ácido de fuerza considerable ($pK_{a1} = 3.15$). El estudio sistemático del equilibrio da el valor 2.19 cuando $V_a = 21.0$ mL.

Una enseñanza de esta sección es que siempre que el ácido es demasiado fuerte (bajo pK_a) o la base es demasiado débil (alto pK_b), la curva de titulación no suele presentar un cambio apreciable. Esto se verifica tanto para los sistemas próticos como para los polipróticos. Una segunda lección es que las aproximaciones utilizadas en los cálculos tienden a ser engañosas a valores de pH demasiado altos o demasiado bajos. Las aproximaciones también se vuelven inapropiadas cuando la concentración formal del ácido o de la base que se titulan es demasiado pequeña.

En la curva de titulación de la ribonucleasa que se presenta en la Fig. 11-1, se tiene un cambio continuo en el pH sin que aparezcan cambios bien definidos en la curva. Esto se debe a que existen 29 grupos titulables en el intervalo de pH de la figura. Los 29 puntos de equivalencia son tan cercanos uno de otro, que se obtiene una curva con aumento casi uniforme. La curva puede analizarse para encontrar los diferentes valores de pK_a; sin embargo, esto requiere el uso de una computadora, y los valores individuales de pK no se obtienen con gran precisión.

11-5 LOCALIZACIÓN DEL PUNTO FINAL

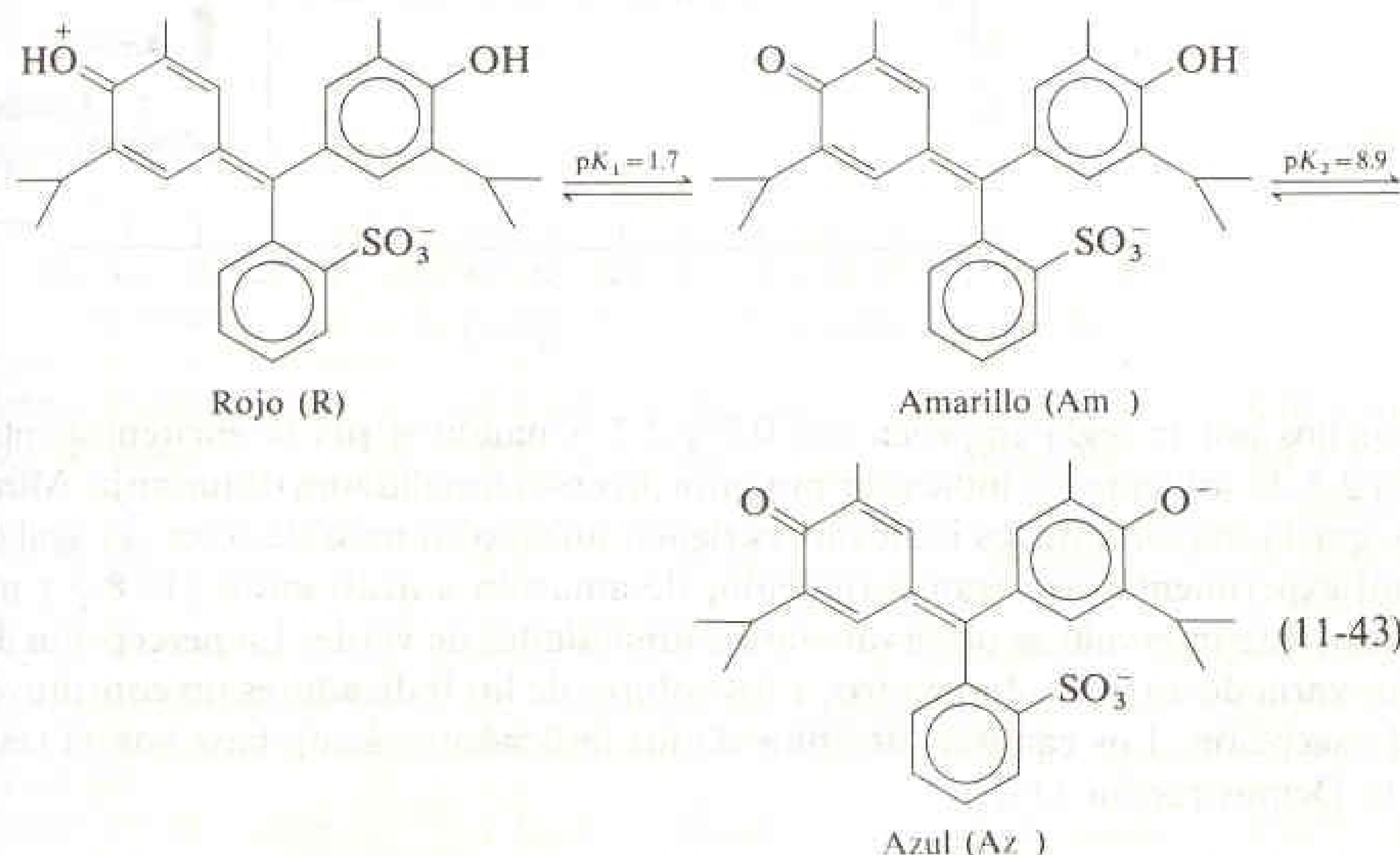
Generalmente, las titulaciones se realizan para obtener la composición de una solución o para determinar las constantes de equilibrio del analito. Para determinar la composición, es necesario conocer V_e, el volumen de titulante en el punto de equivalencia. En los procedimientos más comunes para localizar los puntos de equivalencia se utilizan indicadores o la medición del pH con el electrodo de vidrio.

Indicadores

¿Qué es un Indicador?

Un **indicador** ácido-base es en sí un ácido o una base cuyas distintas formas protonadas tienen diferentes colores. Un ejemplo es el azul de timol, que presenta dos cambios de color los cuales pueden aprovecharse.

Un indicador es un ácido o una base cuyas distintas formas protonadas tienen diferentes colores.



pH	$\frac{[Y^-]}{[R]}$	Color
0.7	1:10	rojo
1.7	1:1	anaranjado
2.7	10:1	amarillo

Por abajo de pH 1.7, la especie que predomina tiene color rojo; a pH entre 1.7 y 8.9, la especie dominante es amarilla; y arriba de pH 8.9, la especie que predomina es azul. Para simplificar, las tres especies se representarán por R, Am^- y Az^{2-}, respectivamente. La secuencia de cambios de color del azul de timol se presenta en la Lámina 5.

La fenolftaleína es uno de los indicadores más comunes; habitualmente se utiliza por su punto de transición incoloro ⇌ rosa a pH entre 8.0 y 9.6.

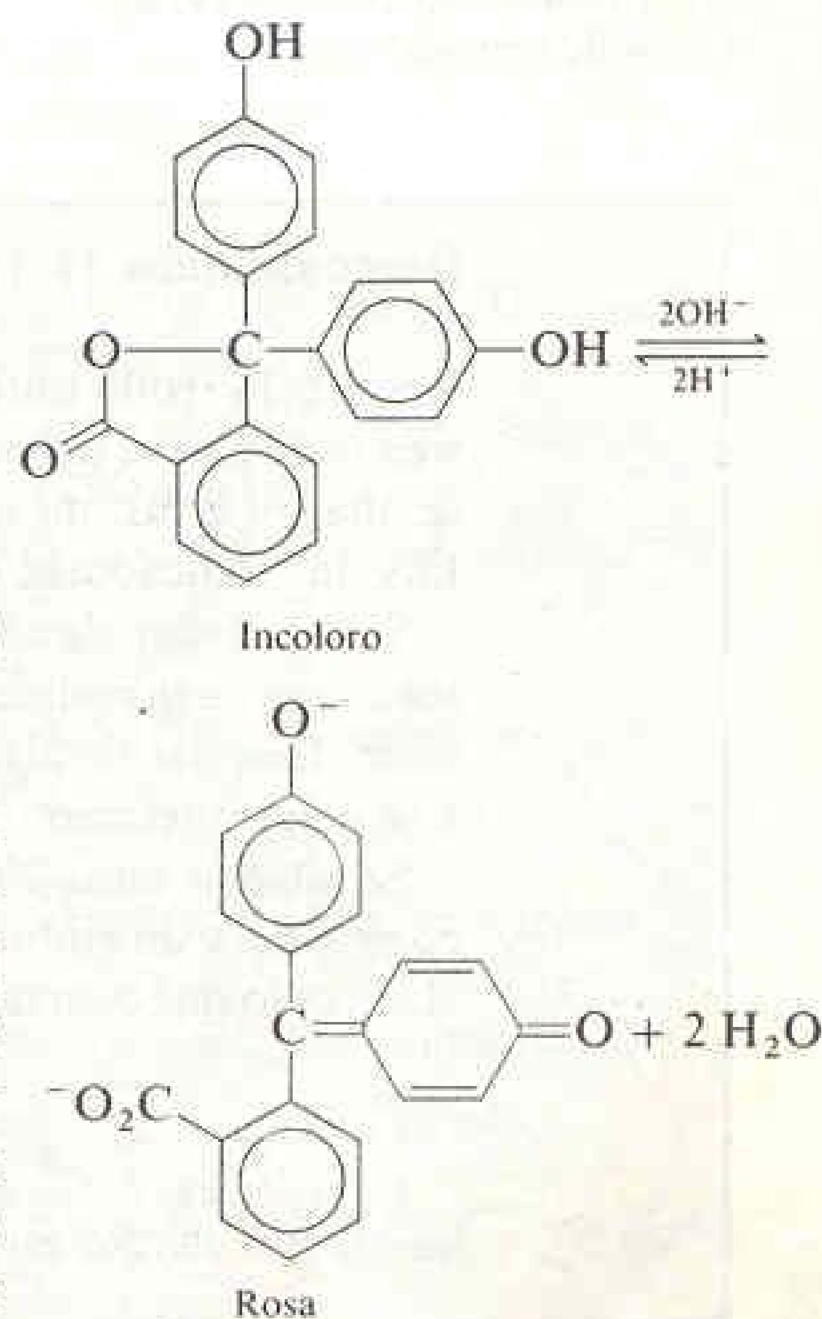
El equilibrio entre R y Am^- puede expresarse como

$$R \rightleftharpoons Y^- + H^+$$

y

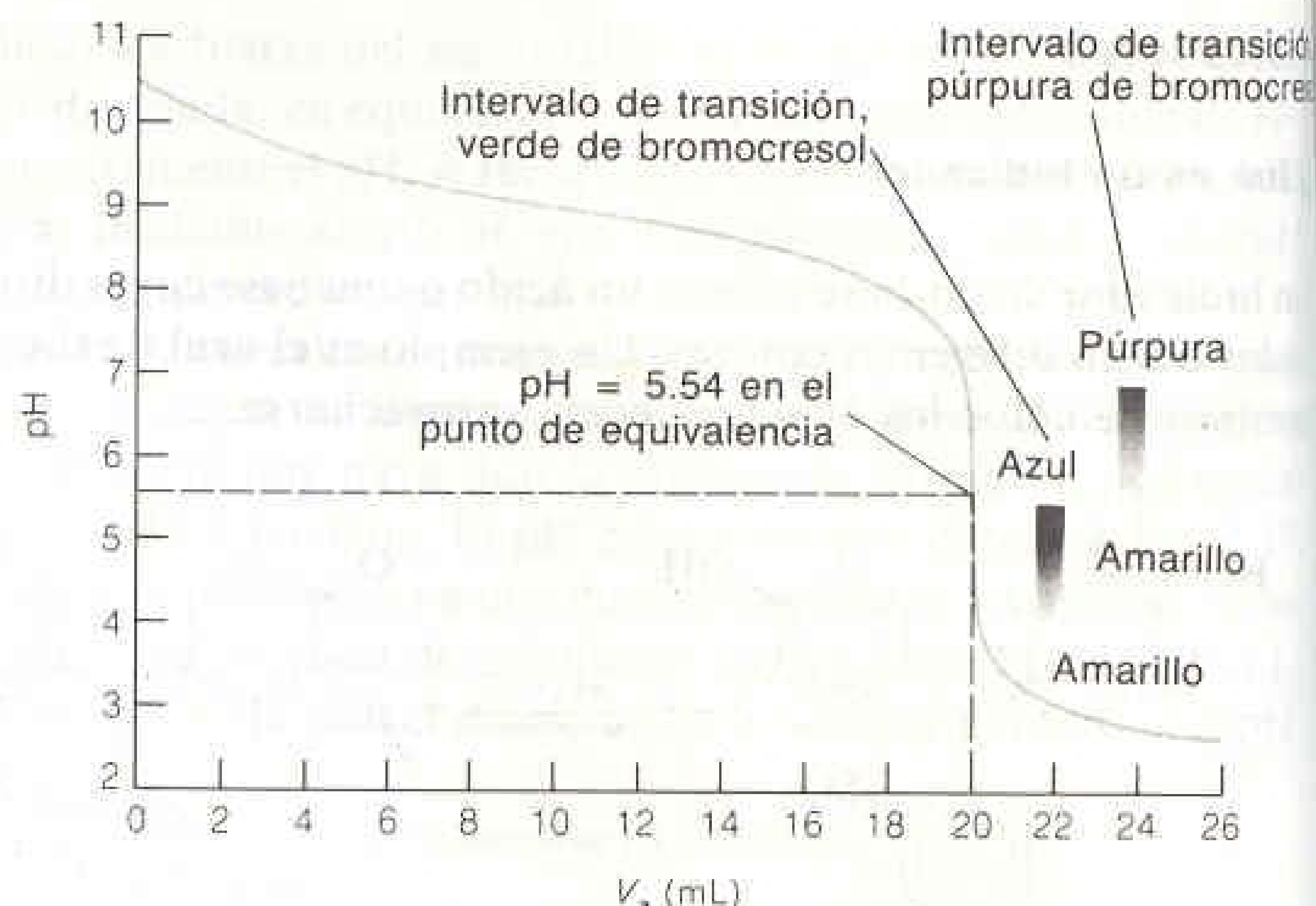
$$K_1 = \frac{[Y^-][H^+]}{[R]}$$

$$pH = pK_1 + \log \frac{[Y^-]}{[R]} \qquad (11\text{-}44)$$

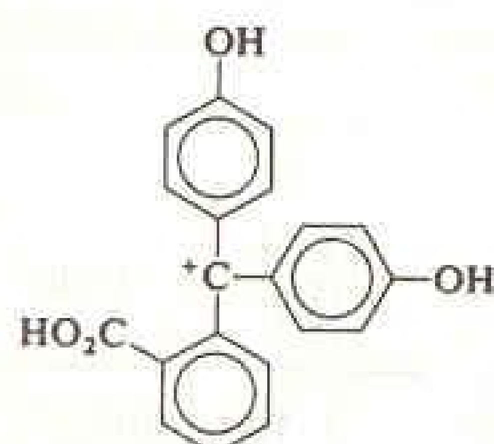


A pH = 1.7 (= pK_1), se tiene una mezcla equimolar de las formas roja y amarilla, la cual presenta el color naranja. Como regla empírica muy aproximativa, puede decirse que la solución presenta el color francamente rojo cuando $[Am^-]/[R] \le 1/10$, y francamente amarillo cuando $[Am^-]/[R] \ge 10/1$. De la ecuación de Henderson-Hasselbalch, se puede apreciar que la solución tiene el color rojo cuando pH $\approx pK_1 - 1$, y el color amarillo cuando pH $\approx pK_1 + 1$. En las tablas de cambios de color de los indicadores, consta que el azul de timol tiene color rojo para pH menor que 1.2 y amarillo por encima de 2.8. En contraste, los valores

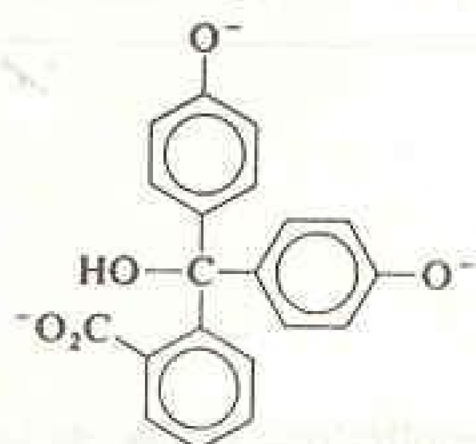
Figura 11-6
Curva de titulación teórica para la reacción de 100 mL de una base 0.010 0 M (pK_b = 5.00) con HCl 0.050 0 M.



En las soluciones de ácidos fuertes, la forma incolora de la fenolftaleína se vuelve rojo-anaranjada. En las soluciones de bases fuertes, la especie roja pierde su color [G. Wittke, J. Chem. Ed., 60, 239 (1983).]



Rojo-anaranjado
(se forma en H_2SO^4 65 a 98%)



Incoloro
(se forma en H_2SO_4 65 a 98%)

Se elige un indicador cuyo cambio de color ocurra lo más cerca posible del pH teórico del punto de equivalencia.

predichos por la regla empírica son 0.7 y 2.7. Cuando el pH se encuentra entre 1.2 y 2.8, la solución del indicador presenta diversas tonalidades de naranja. Mientras que la mayoría de los indicadores tienen un solo cambio de color, el azul de timol experimenta otra transformación, de amarillo a azul, entre pH 8.0 y pH 9.6. En este intervalo se observan varias tonalidades de verde. La percepción del color varía de un individuo a otro, y los colores de los indicadores no constituyen una excepción. Los cambios de color de los indicadores ácido-base son el tema de la Demostración 11-1.

Criterios de Selección de los Indicadores

En la Fig. 11-6 se presenta una curva de titulación cuyo punto de equivalencia se sitúa en pH 5.54. Un indicador con cambio de color en la vecindad de este pH sería útil para localizar el punto final de la titulación. En la gráfica de la Fig. 11-6 se aprecia que el pH cambia bruscamente (de 7 a 4) en un pequeño intervalo de volumen. Por lo tanto, cualquier indicador cuyo cambio de color se produzca en

Demostración 11-1 INDICADORES Y ACIDEZ DEL CO_2

Resulta divertido observar este experimento.† Se llenan dos probetas graduadas de 1 L con 900 mL de agua, y en cada una se coloca un agitador magnético. Asimismo, a cada una se agregan 10 mL de NH_3 1 M. Después se añaden 2 mL de solución de fenolftaleína a una, y a la otra 2 mL de solución de azul de bromotimol. Los dos indicadores exhiben el color de sus formas básicas respectivas.

Se dejan caer algunos trozos de hielo seco (CO_2 sólido) en cada probeta. A medida que se libera CO_2 burbujeando en cada recipiente, las soluciones se vuelven más ácidas. Primero desaparece el color rosa de la fenolftaleína. Después de algún tiempo, el pH decrece lo suficiente para que el azul de bromotimol cambie de azul a su color intermedio verde. El pH no disminuye lo suficiente para cambiar el color del indicador a amarillo.

Se añaden unos 20 mL de HCl 6 M *en el fondo* de cada probeta utilizando un trozo de tubo de Tygon conectado a un embudo. Se agita cada solución durante unos segundos con el agitador magnético. Explique el lector lo que ocurre. La sucesión de fenómenos que ocurren en este experimento puede verse en la Lámina 6.

† J. T. Riley, *J. Chem. Ed.*, **54**, 29 (1977) presenta una serie de fascinantes demostraciones con indicador universal (una mezcla con muchos cambios de color).

este intervalo proporcionará una buena aproximación del punto de equivalencia. Cuanto más cerca de pH 5.54 se produzca el cambio de color, tanto más exacta será la localización del punto de equivalencia. La diferencia entre el punto final observado (cambio de color) y el punto de equivalencia verdadero se denomina **error de titulación.**

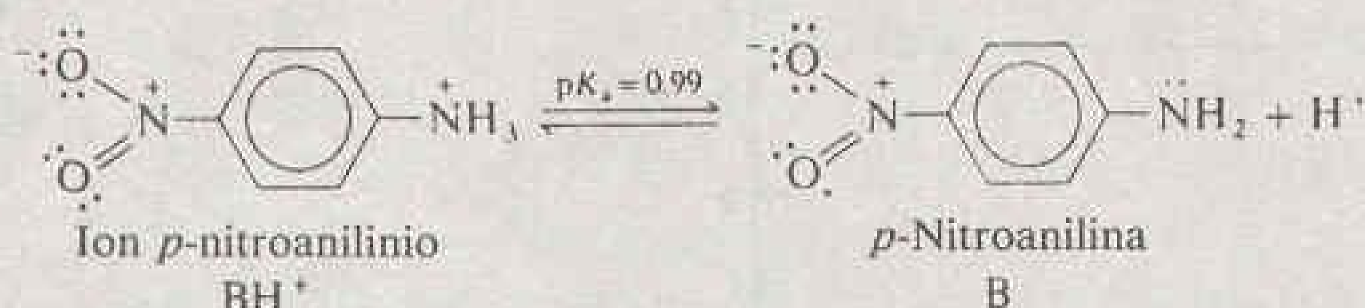
En la Tabla 11-3 se presenta una lista de algunos indicadores comunes. Un número bastante grande de indicadores de la tabla darían un punto final satisfactorio para

Tabla 11-3
Algunos indicadores comunes

Indicador	Intervalo de transición (pH)	Color de la forma ácida	Color de la forma básica	Preparación
Violeta de metilo	0.0-1.6	Amarillo	Azul	0.05 en H_2O
Rojo de cresol	0.2-1.8	Rojo	Amarillo	0.1 g en 26.2 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Azul de timol	1.2-1.8	Rojo	Amarillo	0.1 g en 21.5 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Púrpura de cresol	1.2-2.8	Rojo	Amarillo	0.1 g en 26.2 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Eritrosina disódica	2.2-3.6	Anaranjado	Rojo	0.1 en H_2O
Anaranjado de metilo	3.1-4.4	Rojo	Anaranjado	0.01% en H_2O
Rojo Congo	3.0-5.0	Violeta	Rojo	0.1% en H_2O
Anaranjado de etilo	3.4-4.8	Rojo	Amarillo	0.1% en H_2O
Verde de bromocresol	3.8-5.4	Amarillo	Azul	0.1 g en 14.3 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Rojo de metilo	4.8-6.0	Rojo	Amarillo	0.02 g en 60 mL etanol. Después agregar 40 mL H_2O.
Rojo de clorofenol	4.8-6.4	Amarillo	Rojo	0.1 g en 23.6 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	Amarillo	Púrpura	0.1 g en 18.5 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
p-Nitrofenol	5.6-7.6	Incoloro	Amarillo	0.1% en H_2O
Tornasol	5.0-8.0	Rojo	Azul	0.1% en H_2O
Azul de bromotimol	6.0-7.6	Amarillo	Azul	0.1 g en 16.0 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Rojo de fenol	6.4-8.0	Amarillo	Rojo	0.1 g en 28.2 mL NaOH 0.01 M. Después agregar ~225 mL H_2O.
Rojo neutro	6.8-8.0	Rojo	Naranja	0.01 g en 50 mL etanol. Después agregar 50 mL H_2O.
Rojo de cresol	7.2-8.8	Amarillo	Rojo	Ver arriba.
α-Naftolftaleína	7.3-8.7	Amarillo	Azul	0.1 g en 50 mL etanol. Después agregar 50 mL H_2O.
Púrpura de cresol	7.6-9.2	Amarillo	Púrpura	Ver arriba.
Azul de timol	8.0-9.6	Amarillo	Azul	Ver arriba.
Fenolftaleína	8.0-9.6	Incoloro	Rojo	0.05 g en 50 mL etanol. Después agregar 50 mL H_2O.
Timolftaleína	8.3-10.5	Incoloro	Azul	0.04 g en 50 mL etanol. Después agregar 50 mL H_2O.
Amarillo de alizarina	10.1-12.0	Amarillo	Naranja-rojo	0.01% en H_2O
Nitramina	10.8-13.0	Incoloro	Naranja-café	0.1 g en 70 mL etanol. Después agregar 30 mL H_2O.
Tropeolina O	11.1-12.7	Amarillo	Naranja	0.1% en H_2O

Recuadro 11-2 ¿QUÉ SIGNIFICA UN pH NEGATIVO?

En la década de 1930, Louis Hammett y sus discípulos idearon un procedimiento para determinar la fuerza de bases muy débiles y de ácidos muy fuertes. Partieron de una base débil de referencia, B, cuya fuerza podía determinarse en solución acuosa. Un ejemplo es la *p*-nitroanilina, cuya forma protonada tiene pK_a de 0.99.



Supóngase que una pequeña cantidad de *p*-nitroanilina y de una segunda base, C, se disuelven en un ácido fuerte como HCl 2M. La pK_a del CH^+ puede medirse respecto a la del BH^+ escribiendo primero la ecuación de Henderson-Hasselbalch para cada ácido:

$$pH = pK_a(\text{para } BH^+) + \log \frac{[B]\gamma_B}{[BH^+]\gamma_{BH^+}}$$

$$pH = pK_a(\text{para } CH^+) + \log \frac{[C]\gamma_C}{[CH^+]\gamma_{CH^+}}$$

Igualando las dos ecuaciones (puesto que sólo hay un valor de pH), se tiene

$$\underbrace{pK_a(\text{para } CH^+) - pK_a(\text{para } BH^+)}_{\Delta pK_a} = \log \frac{[B][CH^+]}{[C][BH^+]} + \log \frac{\gamma_B\gamma_{CH^+}}{\gamma_C\gamma_{BH^+}}$$

En solventes de constante dieléctrica alta, el segundo término del lado derecho, arriba, es próximo a cero puesto que el cociente de coeficientes de actividad es cercano a la unidad. Si se desprecia este último término, se obtiene una expresión útil desde el punto de vista operacional:

$$\Delta pK_a = \log \frac{[B][CH^+]}{[C][BH^+]}$$

Esto es, si se dispone de un procedimiento para conocer las concentraciones de B, BH^+, C y CH^+, y se conoce la pK_a de BH^+, entonces se puede obtener la pK_a de CH^+.

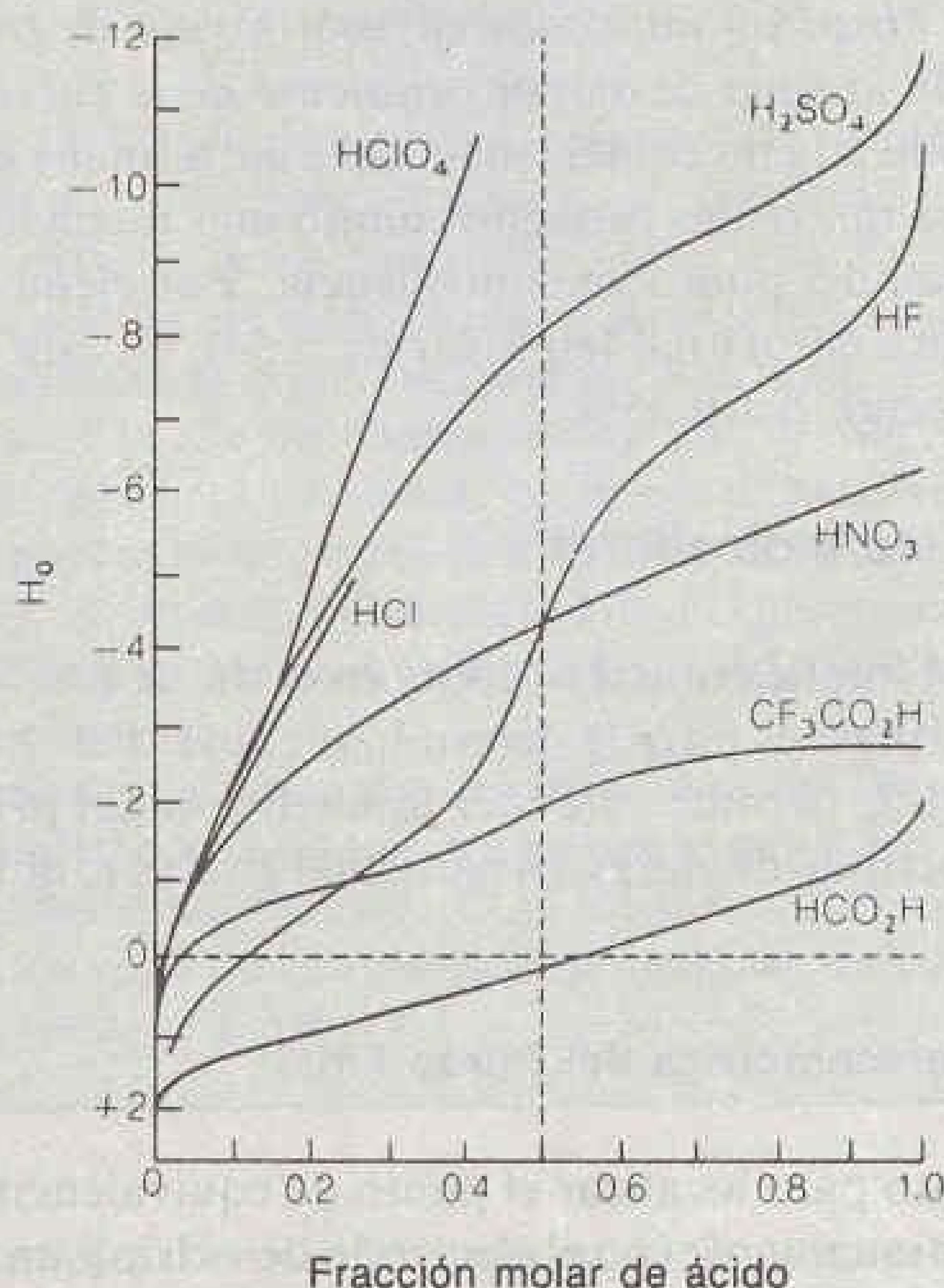
En la práctica, las concentraciones pueden medirse espectrofotométricamente, de modo que es posible determinar la pK_a de CH^+. Luego, se utiliza a CH^+ como sustancia de referencia para determinar la pK_a de otro compuesto, DH^+. Este procedimiento puede extenderse para determinar la fuerza de bases sucesivamente más débiles, demasiado débiles para protonarse en agua.

La acidez del solvente utilizado para protonar la base débil, B, puede definirse como H_0, lo cual es análogo al pH de una solución acuosa:

$$H_0 = pK_a(\text{para } BH^2) + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Para soluciones acuosas diluidas, H_0 tiende al pH. Para soluciones concentradas de ácidos débiles, H_0 se considera una medida de la fuerza ácida. H_0 se denomina **función de acidez de Hammett.**

Enseguida se presenta una gráfica de H_0 en función de la concentración de varios ácidos fuertes.



Función de acidez de Hammett, H_0, para soluciones acuosas de ácidos. [Datos tomados de R. A. Cox y K. Yates, Can. J Chem., **61**, 2225 (1983), donde se hace una revisión informativa de las funciones de acidez.]

Cuando se habla de valores de pH negativos, suele hacerse referencia a valores de H_0. Por ejemplo, en términos de su capacidad de protonar bases muy débiles, el $HClO_4$ 8 M tiene "pH" cercano a −4. La figura muestra por qué se considera que el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que otros ácidos fuertes usuales, aunque todos son nivelados a la misma fuerza en el agua. Los valores de H_0 para algunos solventes fuertemente ácidos se dan a continuación.

Ácido	Nombre	H_0
H_2SO_4 (100%)	Ácido sulfúrico	−11.93
$H_2SO_4 \cdot SO_3$	Ácido sulfúrico fumante (oleum)	−14.14
HSO_3F	Ácido fluorosulfúrico	−15.07
HSO_3F + 10% SbF_5	"Superácido"	−18.94
HSO_3F + 7% $SbF \cdot 3SO_3$		−19.35

La idea de utilizar indicadores para medir la acidez puede ampliarse a entornos en los cuales son difíciles las mediciones químicas ordinarias. Por ejemplo, el pH dentro de compartimientos microscópicos de células vivas puede estimarse mediante infusión de un indicador apropiado y medición del espectro del indicador dentro del compartimiento. El "pH" de superficies muy ácidas de catalizadores sólidos puede medirse observando el color de indicadores de Hammett adsorbidos en la superficie del catalizador.

la titulación de la Fig. 11-6. Por ejemplo, si se utiliza el púrpura de bromocresol, el punto final será indicado por el cambio de color púrpura a amarillo. El último vestigio de color púrpura debe desaparecer cerca de pH 5.2, valor muy cercano al punto de equivalencia de la Fig. 12-6. Si se utiliza el indicador verde de bromocresol, el cambio de color de azul a verde (= amarillo + azul) marca el punto final de la titulación.

En general, *se busca un indicador cuyo intervalo de transición se superponga lo más posible con la zona de mayor pendiente de la curva de titulación.* El error de titulación debido a la no coincidencia del punto final y el punto de equivalencia en la Fig. 11-6 será tanto más pequeño cuanto más inclinada sea la curva de titulación en la vecindad del punto de equivalencia. Por ejemplo, si el punto final del indicador se situara en pH 6.4 (en lugar de 5.54), en este caso particular el error en V_e sería solamente del 0.25%.

Otros Usos de los Indicadores

Los indicadores pueden utilizarse para medir el pH.

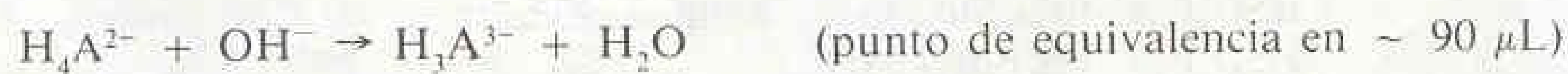
La ecuación 11-44 implica que si se conocen el pK de un indicador y la concentración de las dos formas, es posible determinar el pH. Este método, como se explica en el Recuadro 11-2, permite extender la medición del pH fuera del intervalo en que funciona el electrodo de vidrio, en particular en el caso de los solventes no acuosos.

Localización Potenciométrica del Punto Final

Otro procedimiento para localizar el punto de equivalencia de una titulación consiste en medir continuamente con el electrodo de vidrio y un medidor de pH. Puesto que el equipo mide la diferencia de potencial eléctrico entre las caras de la membrana de vidrio del electrodo, es costumbre hablar de la *medición potenciométrica del pH*. La teoría de este tipo de medición se expone en el Cap. 15. En el Recuadro 11-3 se describe un importante método de medición potenciométrica en análisis de agua para riego.

En la Fig. 11-7 se presentan los resultados experimentales de la titulación de un ácido débil hexaprótico, H_6A, con NaOH. Debido a que el compuesto es muy difícil de purificar, se disponía de una cantidad muy pequeña para la titulación. Sólo se disolvieron 1.430 mg en 1.00 mL de agua, y la titulación se realizó agregando incrementos de volumen de NaOH 0.065 92 M del orden de los microlitros, mediante una jeringa de Hamilton.

La curva de la Fig. 11-7 presenta dos cambios bien definidos, cerca de 90 y 120 μL, los cuales corresponden a la titulación del *tercer* y *cuarto* protones del H_6A.


$H_4A^{2-} + OH^- \rightarrow H_3A^{3-} + H_2O$ (punto de equivalencia en ~ 90 μL)

$H_3A^{3-} + OH^- \rightarrow H_2O$ (punto de equivalencia en ~ 120 μL)

El punto final es el punto de máxima pendiente.

Los dos primeros y los dos últimos puntos de equivalencia no dan puntos finales localizables, debido a que se sitúan en valores de pH demasiado bajos o demasiado altos.

El punto final de una titulación potenciométrica ácido-base se toma como el punto en que la pendiente (dpH/dV) de la curva de titulación es máxima. ¿Cómo pueden localizarse las secciones más inclinadas en la Fig. 11-7? Un método sorpren-

Recuadro 11-3 ALCALINIDAD Y ACIDEZ

En hidrología, la *alcalinidad* se define como la capacidad de una muestra natural de agua de reaccionar con H^+ para alcanzar un pH de 4.5. Con una buena aproximación, puede considerarse que la alcalinidad es determinada por OH^-, CO_3^{2-} y HCO_3^-:

$$\text{alcalinidad} \approx [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

En el Problema 11-34, la curva de titulación de CO_3^{2-} con H^+ indica que el segundo punto de equivalencia se halla cerca de pH 4.5. Cuando agua con pH mayor de 4.5 se titula con ácido a pH 4.5 (que se mide con un medidor de pH), todos los iones OH^-, CO_3^{2-} y HCO_3^- habrán reaccionado. También reaccionan otras especies básicas, pero las tres mencionadas generan la mayor parte de la alcalinidad en la mayoría de las muestras de agua. La alcalinidad se expresa normalmente en mmol de H^+ necesarios para llevar 1 L de agua a pH 4.5.

La alcalinidad y la *dureza* (contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} disueltos, Recuadro 13-2) son características importantes del agua para irrigación. El exceso de alcalinidad más allá del contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} se denomina "carbonato de sodio residual" (CSR). El agua con contenido de CSR químicamente equivalente a ≥ 2.5 mmol H^+/L no es adecuada para el riego. Un contenido de CSR entre 1.25 y 2.5 mmol H^+/L significa una posibilidad de uso marginal para ese fin, y un contenido ≤ 1.25 mmol H^+/L corresponde a un agua adecuada para el riego.

La *acidez* de las aguas naturales se refiere al contenido total de ácido que puede titularse a pH 8.3 con NaOH. En el Problema 11-34 se muestra que el pH 8.3 es cercano al segundo punto de equivalencia para la titulación del ácido carbónico (H_2CO_3) con OH^-. Casi todos los ácidos débiles que pueden estar presentes en el agua también serán titulados por este procedimiento. La acidez se expresa como mmol de OH^+ necesarios para llevar 1 L de agua a pH 8.3.

dentemente exacto (y simple) consiste en tomar un lápiz y recorrer la curva, buscando por apreciación personal el punto en que cambia el sentido de variación de la pendiente. Un mejor método, aunque más laborioso, consiste en hacer una gráfica de Gran.

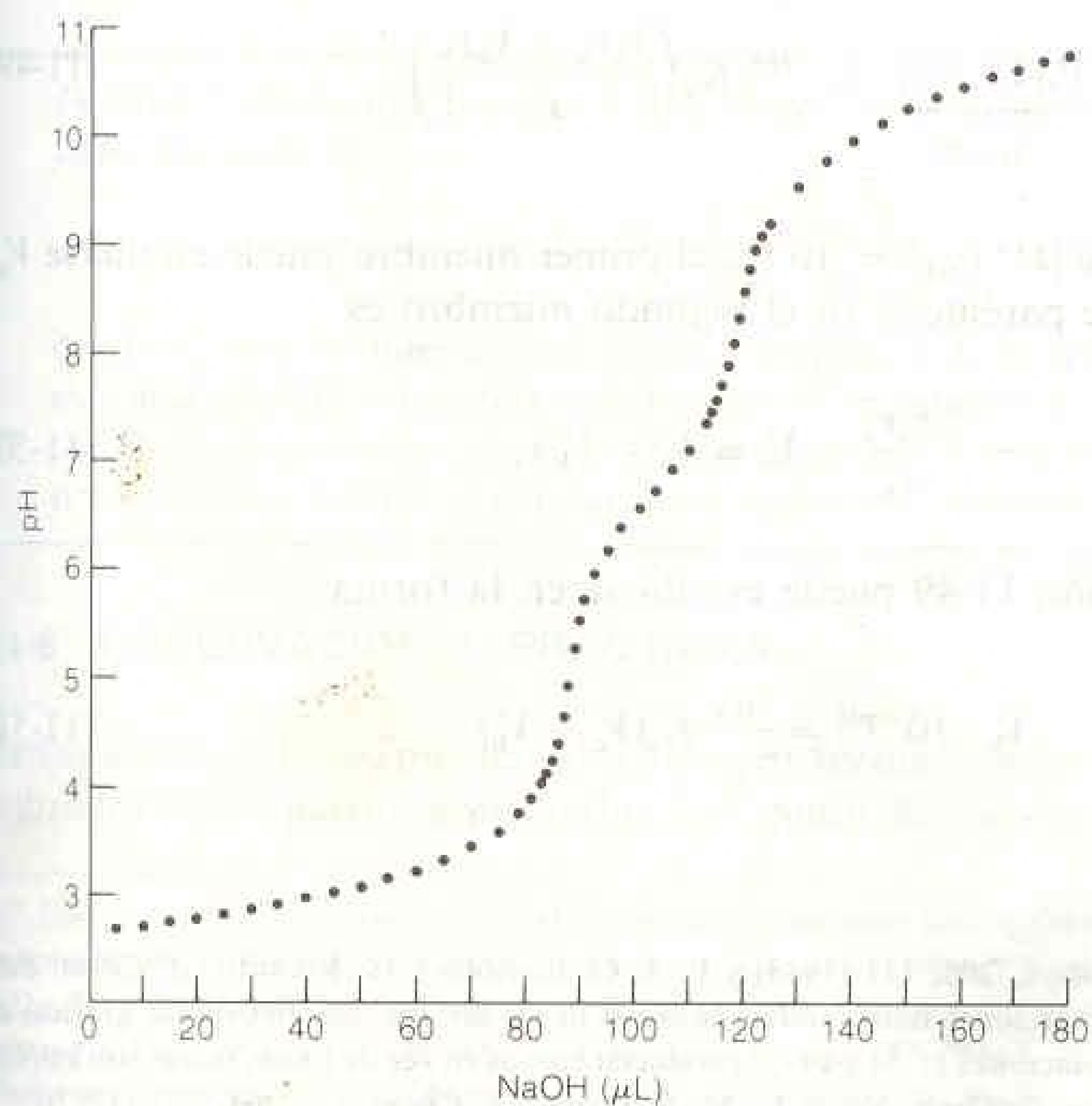
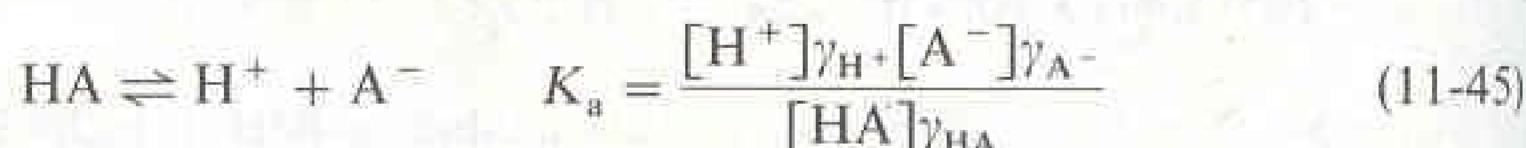


Figura 11-7
Puntos experimentales de la titulación de 1.430 mg de anaranjado de xilenol, un ácido hexaprótico, disuelto en 1.00 mL de $NaNO_3$ acuoso 0.10 Mm. El reactivo titulante es NaOH 0.065 92 M.

Gráfica de Gran[†]

Considérese la titulación de un ádico débil, HA, cuya constante de disociación ácida puede expresarse en la forma



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} \tag{11-45}$$

En esta exposición es preciso incluir los coeficientes de actividad, debido a que un electrodo de medición del pH responde a la actividad de los iones hidrógeno y no a su concentración.

Una especie fuerte y otra débil reaccionan por completo entre sí.

En cualquier punto situado entre el inicio de la titulación y el punto final, suele ser una buena aproximación decir que cada mol de NaOH transforma un mol de HA en un mol de A^-. Si a V_a mL de HA (cuya concentración formal es F_a) se añaden V_b mL de NaOH (cuya concentración formal es F_b), es posible expresar

$$[A^-] = \frac{\text{moles de OH}^- \text{ agregados}}{\text{volumen total}} = \frac{V_bF_b}{V_b + V_a} \tag{11-46}$$

$$[HA] = \frac{\text{moles iniciales de HA} - \text{moles de OH}^-}{\text{volumen total}} = \frac{V_aF_a - V_bF_b}{V_a + V_b} \tag{11-47}$$

Sustituyendo los valores de $[A^-]$ y $[HA]$ obtenidos con las ecuaciones 11-46 y 11-47 en la ecuación 11-45, se tiene

$$K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}V_bF_b\gamma_{A^-}}{(V_aF_a - V_bF_b)\gamma_{HA}} \tag{11-48}$$

lo cual puede reordenarse en la forma

$\mathscr{A}_{H^+} = [H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-pH}$

$$\underbrace{V_b[H^+]\gamma_{H^+}}_{10^{-pH}} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a\left(\frac{V_aF_a - V_bF_b}{F_b}\right) \tag{11-49}$$

Teniendo en cuenta que $[H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-pH}$, el primer miembro puede escribirse $V_b \cdot 10^{-pH}$. El término entre paréntesis en el segundo miembro es

$V_aF_a = V_eF_b \Rightarrow V_e = \frac{V_aF_a}{F_b}$

$$\frac{V_aF_a}{F_b} - V_b = V_e - V_b \tag{11-50}$$

Por lo tanto, la ecuación 11-49 puede escribirse en la forma

$$V_b \cdot 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a(V_e - V_b) \tag{11-51}$$

[†] G. Gran, *Anal. Chim. Acta*, **206**, 111 (1988) y F. J. C. Rossotti y H. Rossotti, *J. Chem. Ed.*, **42**, 375 (1965) presentan exposiciones más amplias sobre el uso y las aplicaciones de las gráficas de Gran. Los casos en que las ecuaciones 11-51 y 11-52 producen curvas en vez de líneas rectas son ampliaciones útiles de las ecuaciones de Gran. Véase L. M. Schwartz, *J. Chem. Ed.*, **64**, 947 (1987).

La gráfica que representa $V_b \cdot 10^{-pH}$ en función de V_b se denomina **gráfica de Gran**. Cuando γ_{HA}/γ_A es constante, la gráfica debe ser una recta con pendiente $-K_a\gamma_{HA}/\gamma_A$. La abscisa al origen (eje V_b) es V_e. La gráfica de Gran para la titulación de la Fig. 11-7 se presenta en la Fig. 11-8. No importan las unidades que se utilicen para expresar V_b, pero las mismas unidades deben emplearse en ambos ejes de coordenadas. En la Fig. 11-8, V_b se expresa en microlitros en ambos ejes.

Gráfica de Gran:

Representación de $V_b \cdot 10_{-pH}$ en función de V_b

Abscisa al origen = V_e
Pendiente = Abscisa al origen

La singularidad de la gráfica de Gran radica en que para hallar el punto final pueden utilizarse datos obtenidos antes del punto de equivalencia. Otros métodos gráficos (que no se presentarán) requieren la obtención cuidadosa de datos en la vecindad de V_e. Ésta es la región más problemática de la curva de titulación para obtener datos precisos, por lo que, frecuentemente, estos otros métodos gráficos no son mejores que aquellos en que se estima "a ojo" el punto de pendiente máxima. La pendiente de la gráfica de Gran permite obtener pK_a del ácido HA.

De hecho, la función de Gran, $V_b \cdot 10^{-pH}$, no se anula en el punto final, debido a que 10^{-pH} nunca toma el valor cero. La curva debe extrapolarse para obtener V_e. El motivo por el cual la función no se anula es que se utiliza la aproximación de que cada mol de OH^- genera un mol de A^-. Cuando V_b se aproxima a V_e, la aproximación deja de ser válida. Para los ácidos de fuerza moderada, la aproximación de que HA no se disocia también puede ser inaplicable en la parte inicial de la titulación. En la práctica, sólo se utiliza la parte lineal de la gráfica de Gran. Otra fuente de curvatura en la gráfica de Gran es el cambio en la fuerza iónica, que causa una variación en γ_{HA}/γ_A. En la Fig. 11-7, esta variación se evita mediante la presencia de una cantidad suficiente de $NaNO_3$ para mantener esencialmente constante la fuerza iónica durante toda la titulación. Aun sin añadir la sal, el último 10 a 20% de los datos antes de V_e forma una línea casi recta debido a que el valor de γ_{HA}/γ_A no varía mucho.

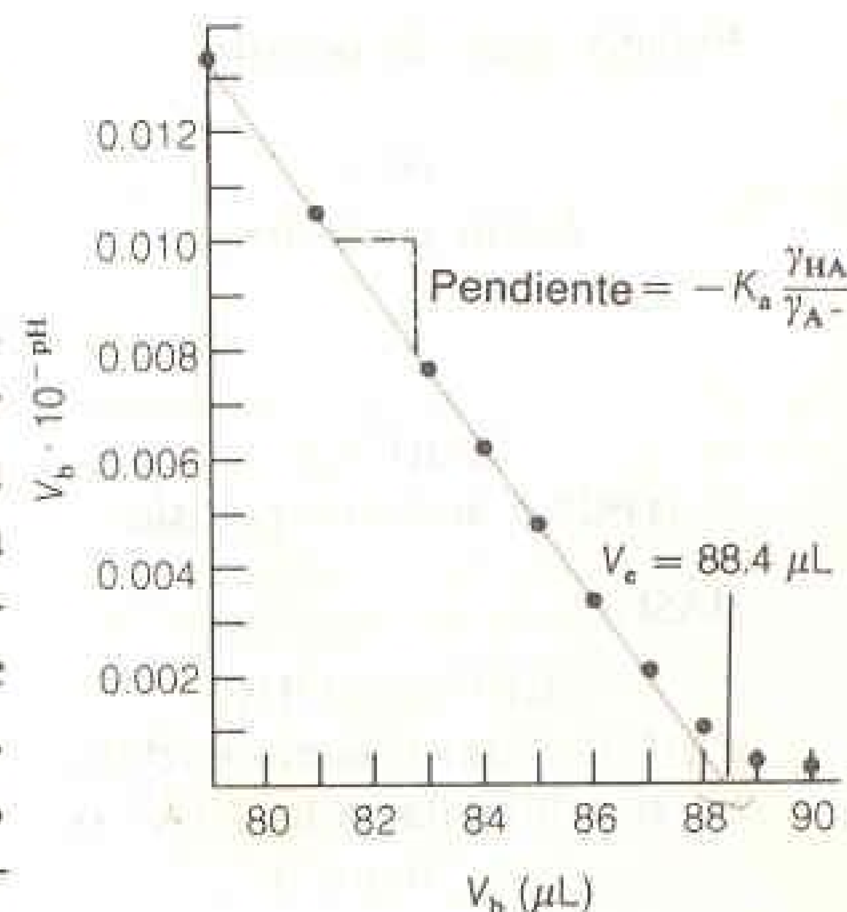


Figura 11-8
Gráfica de Gran para los valores experimentales obtenidos en la vecindad del punto de equivalencia de la Fig. 11-7. El último 10 a 20% del volumen antes de V_e es normalmente la región útil para la gráfica de Gran.

Aunque la función de Gran se dedujo para un ácido monoprótico, la misma gráfica ($V_b \cdot 10^{-pH}$ contra V_b) es aplicable a los ácidos polipróticos (como H_6A en la Fig. 11-7). También puede establecerse una función análoga para la titulación de una base débil con un ácido fuerte.

Desafío: Cuando una base débil B se titula con un ácido fuerte, la función de Gran adecuada es

$$V_H \cdot 10^{+pH} = \left(\frac{1}{K_a} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}\right)(V_e - V_H) \qquad (11\text{-}52)$$

donde V_H es el volumen de ácido fuerte agregado, y K_a es la constante de disociación ácida de BH^+. La gráfica de $V_H \cdot 10^{+pH}$ en función de V_H debe ser una recta con pendiente $-\gamma_{A^-}/\gamma_{HA}K_a$ y abscisa al origen V_e (en el eje V_H). Utilice un procedimiento similar al anterior para deducir la ecuación 11-52.

11-6 OBSERVACIONES PRÁCTICAS

Varios ácidos y bases pueden obtenerse en forma suficientemente pura para ser utilizados como **patrones primarios.**† Algunos de ellos se presentan en la Tabla

† Los procedimientos para purificar y utilizar los patrones primarios pueden consultarse en los siguientes libros: L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry* (Nueva York: McGraw-Hill, 1963), págs. 3-32 a 3-35; J. Bassett, R. C. Dennex, G.H. Jeffery y J. Mendham, *Vogels' Textbook of Quantitative Inorganic Analysis* (Essex: Longman, 1978), 4a. ed., págs. 296-306; I. M. Kolthhoff y V. A. Stenger, *Volumetric Analysis,* Vol. 2 (Nueva York: Wiley-Interscience, 1947).

Tabla 11-4
Algunos patrones primarios

Compuesto	Peso fórmula	Observaciones
ÁCIDOS		
(anillo bencénico con CO_2H y CO_2K) Ftalato ácido de potasio	204.233	La sustancia comercial pura se seca a 105°C y se utiliza para estandarizar bases. El punto final se detecta satisfactoriamente con fenolftaleína. $C_6H_4(CO_2H)(CO_2^-) + OH^- \longrightarrow C_6H_4(CO_2^-)_2 + H_2O$
HCl Ácido clorhídrico	34.461	De la mezcla HCl-agua, se destila un azeótropo (una mezcla) cuya composición ~6 M)depende de la presión. La composición se tabula contra la presión durante la destilación. Véanse más detalles en el Problema 11-46.
$KH(IO_3)_2$ Yodato ácido de potasio	389.912	Es un ácido fuerte, por lo que cualquier indicador de punto final situado entre pH 5 y pH ~9 es satisfactorio.
BASES		
$H_2NC(CH_2OH)_3$ Tris(hidroximetil)aminometano (también llamado "tris" o "tham")	121.136	El producto comercial puro se seca a entre 100 y 103°C y se titula con un ácido fuerte. El punto final se localiza a pH 4.5 a 5.0. $H_2NC(CH_2OH)_3 + H^+ \rightarrow H_3NC(CH_2OH)_3$
HgO Óxido mercúrico	216.59	El HgO puro se disuelve en un gran exceso de I^- o Br^-, donde se liberan dos iones OH^-: $HgO + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + OH^-$ La base se titula utilizando un indicador de punto final.
Na_2CO_3 Carbonato de sodio	105.989	El patrón primario de Na_2CO_3 se expende en el comercio. También es posible recristalizar $NaHCO_3$ y calentarlo durante una hora a 260 o 270°C para formar Na_2CO_3 puro. El carbonato de sodio se titula con ácido hasta un punto final en pH 4 a 5. Inmediatamente antes del punto final, se hace hervir la solución para eliminar el CO_2.
$N_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ borax	381.367	La sustancia recristalizada se seca en una cámara que contiene una solución acuosa saturada con NaCl y sacarosa. Con ello se obtiene el decahidrato en forma pura. El patrón se titula con ácido hasta el punto final del rojo de metilo. "$B_4O_7 \cdot 10H_2O^{2-}$" $+ 2H^+ \rightarrow 4B(OH)_3 + 5H_2O$

NaOH y KOH deben estandarizarse con patrones primarios.

11-4. Obsérvese que NaOH y KOH no son patrones primarios puesto que, aún puros, estos reactivos contienen carbonato (de su reacción con el CO_2 atmosférico) y agua adsorbida. Las soluciones de NaOH y de KOH deben estandarizarse con un patrón primario. El ftalato ácido de potasio es una de las sustancias más apropiadas para este propósito. Para las titulaciones, las soluciones diluidas de NaOH se obtienen diluyendo una solución acuosa de NaOH reactivo al 50% (p/p). En esta solución, el carbonato de sodio es muy poco soluble y se sedimenta en el fondo. Las soluciones alcalinas (p. ej. NaOH 0.1 M) deben protegerse contra la acción de la atmósfera, pues de lo contrario absorben CO_2:

$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^- \qquad (11\text{-}53)$$

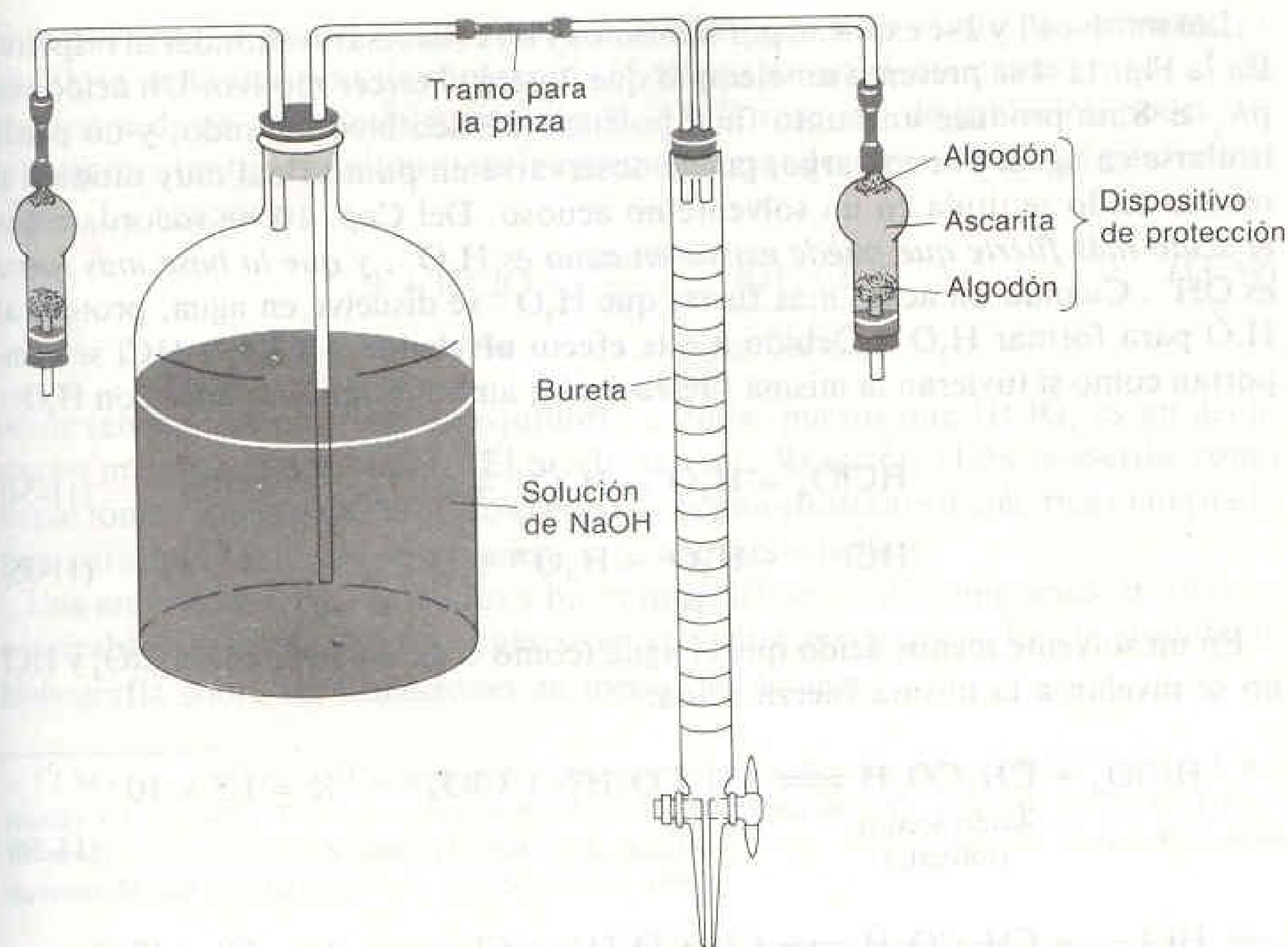


Figura 11-9
Montaje para la protección de soluciones alcalinas contra el CO_2 atmosférico. La bureta se llena aspirando por el dispositivo de protección de la derecha. De esta forma la solución se transfiere sin exponerla al aire.

Con el tiempo, la absorción de CO_2 modifica la concentración de la base fuerte y reduce la magnitud de las reacciones en la vecindad de los puntos finales de las titulaciones de ácidos débiles. Si las soluciones se conservan en frascos de polietileno bien tapados, se les puede utilizar durante aproximadamente una semana. Para la conservación por periodos más largos o cuando el uso es frecuente, es apropiado el montaje de la Fig. 11-9. La ascarita (asbesto recubierto con sosa) es un agente eficaz para la absorción de CO_2 y protege las soluciones contra el aire. Puede utilizarse una gráfica de Gran para estimar el contenido de carbonato en un titulante alcalino.

Las bases fuertes disuelven lentamente el vidrio.

Las soluciones fuertemente básicas atacan el vidrio, y de preferencia se almacenan en recipientes de plástico. Estas soluciones no deben permanecer en las buretas más del tiempo necesario. La ebullición de soluciones de NaOH 0.01 M durante una hora en un matraz reduce su molaridad en 10% debido a la reacción de la base con el vidrio del recipiente.[†]

11-7 TITULACIONES EN SOLVENTES NO ACUOSOS

Después de lo expuesto hasta ahora, podría pensarse que el agua es el único solvente en el mundo. Sin embargo, de hecho una gran variedad de reacciones químicas no pueden estudiarse en solución acuosa. En la química ácido-base, existen tres razones comunes por las que puede ser necesario elegir un solvente no acuoso:

1. Los reactivos o productos son insolubles en agua.
2. Los reactivos o productos reaccionan con el agua.
3. El analito es un ácido o una base demasiado débiles para titularse en agua.

† A. A. Smith, *J. Chem. Ed.*, 63, 85 (1986).

Los motivos 1 y 2 se explican por sí mismos y no es necesario ahondar al respecto. En la Fig. 11-4 se presenta un ejemplo que ilustra el tercer motivo. Un ácido con $pK_a \geq 8$ no produce un punto final potenciométrico bien definido, y no puede titularse en agua. Sin embargo, puede observarse un punto final muy nítido si el mismo ácido se titula en un solvente no acuoso. Del Cap. 10, se rocordará que *el ácido más fuerte que puede existir en agua es* H_3O^+, y *que la base más fuerte es* OH^-. Cuando un ácido más fuerte que H_3O^+ se disuelve en agua, protona al H_2O para formar H_3O^+. Debido a este **efecto nivelador**, $HClO_4$ y HCl se comportan como si tuvieran la misma fuerza ácida; ambos están *nivelados* con H_3O^+:

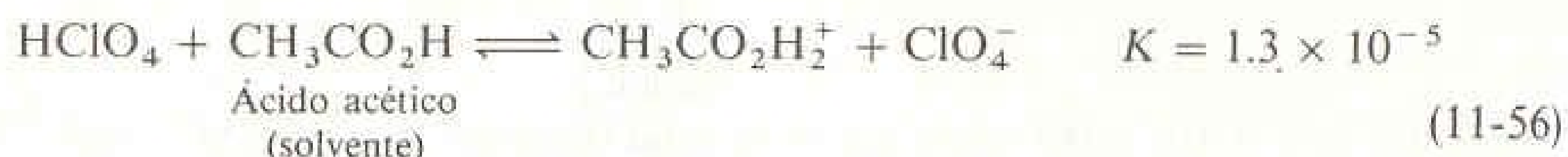
Éste es el efecto nivelador.

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^- \quad (11\text{-}54)$$

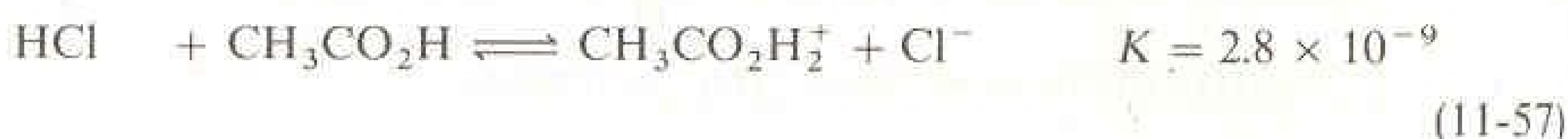
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \quad (11\text{-}55)$$

En un solvente menos ácido que el agua (como el ácido acético), $HClO_4$ y HCl no se nivelan a la misma fuerza ácida:

En las soluciones de ácido acético, el $HClO_4$ es más fuerte que el HCl, pero en solución acuosa ambos son nivelados a la fuerza del H_3O^+.



$$\underset{\text{Ácido acético (solvente)}}{HClO_4 + CH_3CO_2H} \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + ClO_4^- \qquad K = 1.3 \times 10^{-5} \quad (11\text{-}56)$$



$$HCl + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + Cl^- \qquad K = 2.8 \times 10^{-9} \quad (11\text{-}57)$$

Las constantes de equilibrio indican que el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que el HCl en ácido acético como solvente.

En la Fig. 11-10 se presenta la curva de titulación de una mezcla de cinco ácidos que se titulan con hidróxido de tetrametilamonio 0.2 M en el solvente metilisobutilcetona. Este solvente no es protonado en grado apreciable por ninguno de los ácidos. Puede observarse que el ácido perclórico también es más fuerte que el HCl en este solvente.

Considérese una base demasiado débil para producir un punto final bien definido cuando se titula con un ácido fuerte en agua.

$$B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O \quad (11\text{-}58)$$

Pregunta: ¿Dónde se localizaría el punto final para el ácido $H_3O^+ClO_4^-$ en la Fig. 11-10? (*Respuesta:* Entre el HCl y el ácido 2-hidroxibenzoico.)

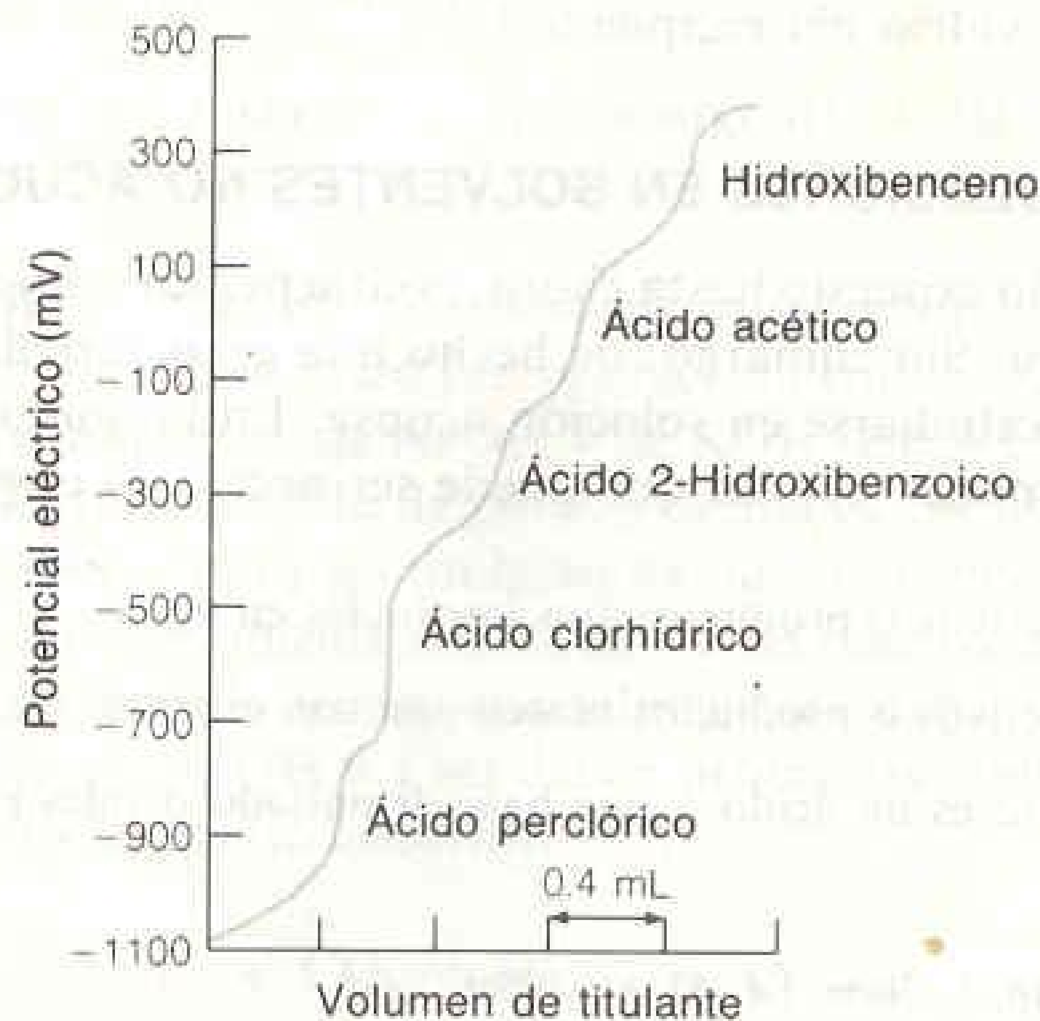
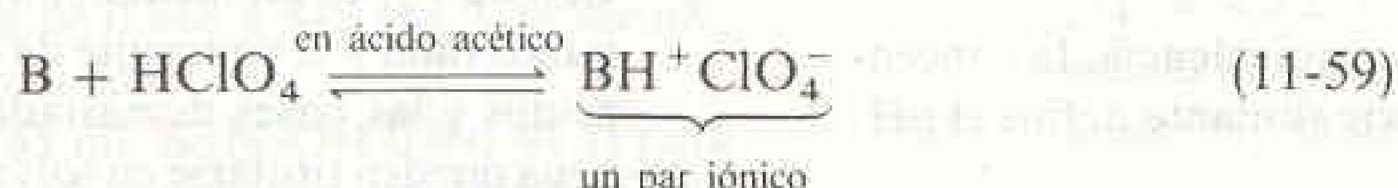


Figura 11-10
Titulación de una mezcla de ácidos con hidróxido de tetrabutilamonio en el solvente metilisobutilcetona. Las mediciones se realizaron con un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia de platino. [D. B. Bruss y G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **29**, 232 (1957).]

El motivo por el que el punto final no se distingue bien es que la constante de equilibrio de la reacción de titulación (11-58) no es suficientemente grande. Si se dispusiera de un ácido más fuerte que H_3O^+, la reacción de titulación podría tener una constante de equilibrio suficientemente grande para obtener un punto final nítido. La reacción



$$B + HClO_4 \xrightarrow{\text{en ácido acético}} \underbrace{BH^+ClO_4^-}_{\text{un par iónico}} \quad (11\text{-}59)$$

puede tener una constante de equilibrio grande, puesto que $HClO_4$ es un ácido mucho más fuerte que H_3O^+. (El producto de la Reacción 11-59 se escribe como un par iónico, puesto que el ácido acético tiene una constante dieléctrica demasiado baja para que los iones se disocien en grado apreciable.)

Una base demasiado débil para ser titulada con H_3O^+ en agua, puede serlo con $HClO_4$ en ácido acético.

Una amplia variedad de ácidos y bases muy débiles, o de compuestos insolubles o inestables en agua, pueden titularse en solventes no acuosos. Existe abundante bibliografía sobre las titulaciones en medio no acuoso.†

† J.S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents* (Boston: Allyn y Bacon, 1973); J. Kucharsky y L. Safarik, *Titrations in Non-Aqueous Solvents* (Nueva York: Elsevier, 1963); W. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents* (Nueva York: Academic Press, 1967); I. Gyenes, *Titrations in Non-Aqueous Media* (Princeton, N.J.: van Nostrand, 1967).

Resumen

En la titulación de un ácido fuerte con una base débil (o viceversa), la reacción de titulación es $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, y el pH es determinado por la concentración del exceso de analito o de titulante que no reaccionó. El pH en el punto de equivalencia es 7.00.

La curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte ($HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$) puede dividirse en cuatro regiones:

1. Antes de iniciar la adición de base, la reacción de disociación del ácido débil ($HA \rightarrow H^+ + A^-$) determina el pH.
2. Entre el inicio de la titulación y el punto de equivalencia, se tiene una solución reguladora (tampón) constituida por A^- (equivalente a los moles de base agregada) y el exceso de HA sin reaccionar. $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$. En el punto especial en que $V_b = \frac{1}{2}V_e$, $pH = pK_a$ (despreciando los coeficientes de actividad).
3. En el punto de equivalencia, el ácido débil se ha convertido en su base conjugada, A^-, cuyo pH es determinado por la hidrólisis ($A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$). El pH es necesariamente mayor de 7.00.
4. Después del punto de equivalencia, la concentración del exceso de base fuerte determina el pH.

La curva de titulación para la reacción de una base débil con un ácido fuerte tiene cuatro regiones análogas a las ya descritas. Antes de empezar, la hidrólisis de la base, B, define el pH. Desde el inicio hasta el punto de equivalencia, se tiene una solución tampón constituida por B y BH^+. Cuando $V_a = \frac{1}{2}V_e$, $pH = pK_a$ (para BH^+). En el punto de equivalencia, B se ha convertido en su ácido conjugado, BH^+, cuyo pH debe ser menor de 7.00. Después del punto de equivalencia, el pH depende de la concentración del exceso de ácido titulante.

La curva de titulación para la reacción de un ácido diprótico H_2A con una base fuerte tiene seis regiones distintas:

1. La disociación de H_2A, que se comporta como un ácido monoprótico débil ($H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$), determina el pH inicial.
2. Entre el inicio de la titulación y el primer punto de equivalencia, la solución es amortiguada por H_2A y HA^-, cuyo pH se expresa como $pH = pK_{a1} + \log([HA^-]/[H_2A])$. Cuando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, $pH = pK_{a1}$.
3. En el primer punto de equivalencia, el H_2A se ha convertido en HA^-, cuyo pH está dado por

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F' + K_1K_w}{K_1 + F'}}$$

$$pH \approx \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

donde F′ incluye una corrección para considerar la dilución de la muestra de partida.

4. Entre el primer y el segundo puntos de equivalencia, se tiene un tampón constituido por HA^- y A^{2-}, cuyo

pH se expresa como pH = pK_{a2} + $\log([A^{2-}]/[HA^-])$. Cuando V_b = $3/2V_e$, pH = pK_{a2}.

5. En el segundo punto de equivalencia, el HA^- se ha convertido en su base conjugada, A^{2-}, cuyo pH depende de la hidrólisis ($A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$).

6. Después del segundo punto de equivalencia, la concentración del exceso de base fuerte titulante define el pH.

En cualquier titulación, cuando los reactivos están demasiado diluidos o cuando la constante de equilibrio de la reacción de titulación no es suficientemente grande, no es posible observar puntos finales bien definidos. Cuando se utiliza un indicador, se elige uno cuyo intervalo de transición de color coincida lo más posible con el pH del punto de equivalencia de la titulación. Una gráfica de Gran, como la curva de $V_b \cdot 10^{-pH}$ en función de V_b, es un medio conveniente para encontrar el punto final y la constante de equilibrio ácido-base. Los ácidos y las bases demasiado débiles para titularse en agua pueden titularse en solventes no acuosos en los que la fuerza del titulante no esté nivelada a la de H_3O^+ u OH^-.

Terminología

efecto nivelador (*leveling effect*)
error de titulación (*indicator error*)
función de acidez de Hammett (*Hammett acidity function*)
gráfica de Gran (*Gran plot*)
indicador (*indicator*)
patrón primario (*primary standard*)

Ejercicios

11-A. Calcule el pH en cada uno de los siguientes puntos de la titulación de 50.00 mL de NaOH 0.010 0 M con HCl 0.100 M. Volumen de ácido agregado: 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 4.50, 4.90, 4.99, 5.00, 5.01, 5.10, 5.50, 6.00, 8.00 y 10.00 mL. Grafique el pH en función del volumen de HCl agregado.

11-B. Calcule el pH en cada punto indicado de la titulación de 50.00 mL de ácido fórmico 0.050 0 M con KOH 0.050 00 M. Los puntos por calcular son V_b = 0.0, 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 45.0, 48.0, 49.0, 49.5, 50.0, 50.5, 51.0, 52.0, 55.0 y 60.0 mL. Grafique el pH en función de V_b.

11-C. Calcule el pH en cada punto indicado de la titulación de 100.0 mL de cocaína 0.100 M (ecuación 10-40) con HNO_3 0.200 M. Los puntos por calcular son V_a = 0.0, 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 49.0, 49.9, 50.0, 50.1, 51.0 y 60.0 mL. Grafique el pH en función de V_a.

11-D. Considere la titulación de 50.0 mL de ácido malónico 0.050 0 M con NaOH 0.100 M. Calcule el pH para cada punto señalado y trace la curva de titulación: V_b = 0.0, 8.0, 12.5, 19.3, 25.0, 37.5, 50.0 y 56.3 mL.

11-E. Escriba las reacciones químicas (utilizando las fórmulas estructurales de los reactivos y productos) que ocurren cuando la histidina se titula con ácido perclórico. (La histidina es una molécula sin carga neta.) Una solución constituida por 25.0 mL de histidina 0.050 0 M se titula con $HClO_4$ 0.050 0 M. Calcule el pH para los siguientes valores de V_a = 0, 4.0, 12.5, 25.0, 26.0, 50.0 mL.

11-F. En la Tabla 11-3, seleccione indicadores apropiados para las titulaciones de las Figs. 11-2, 11-3 y la segunda curva (en orden descendente) de la Fig. 11-4. Elija un indicador diferente para cada titulación y señale el cambio de color que se usaría para el punto final.

11-G. Los indicadores ácido-base son ellos mismos ácidos o bases. Considere un indicador, HIn, que se disocia conforme a la ecuación

$$HIn \xrightleftharpoons{K_a} H^+ + In^-$$

Suponga que la absortividad molar, ε, es 2 080 M^{-1} cm^{-1} para el HIn y 14 200 m^{-1} cm^{-1} para el In^-, a una longitud de onda de 440 nm.†

(a) Escriba una expresión para la absorbancia a 440 nm de una solución que contiene HIn con concentración [HIn] e In^- con concentración [In^-]. Suponga que el trayecto óptico es de 1.00 cm. Tenga presente que la absorbancia es una propiedad aditiva. La absorbancia total es la

† Este problema es una aplicación de la ley de Beer, que puede consultarse en las Secc. 19-1 y 19-2.

suma de las absorbancias de todos los constituyentes.

(b) El pH de una solución que contiene el indicador con una concentración formal de 1.84×10^{-4} se ajusta a 6.23, y se encuentra que su absorbancia es de 0.868 a 440 nm. Calcule pK_a para este indicador.

11-H. Se requieren 27.63 mL de NaOH 0.093 81 M para alcanzar el punto de equivalencia de la titulación de 100.0 mL de un ácido débil. El pH en el punto de equivalencia es 10.99. ¿Qué pH se observa cuando el volumen de NaOH agregado es de 19.47 mL?

11-I. Una solución de un ácido débil 0.100 M se titula con NaOH 0.100 M. Cuando $V_b = \frac{1}{2} V_e$, se tiene pH = 4.62. Calcule pK_a del ácido tomando en cuenta los coeficientes de actividad. El tamaño del anión A^- es de 450 pm.

Problemas

A11-1. Indique la diferencia entre los términos *punto final y punto de equivalencia.*

A11-2. Dé el nombre y la fórmula de un patrón primario apropiado para estandarizar (a) HCl y (b) NaOH.

A11-3. ¿Cuál es el uso de la gráfica de Gran?

A11-4. Escriba la fórmula de un compuesto con pK_a negativo.

A11-5. ¿Qué significa el término *efecto nivelador*?

A11-6. Considere la titulación de 100.0 mL de NaOH 0.100 M con HBr 1.00 M. Halle el pH en los siguientes volúmenes de ácido agregado y grafique el pH en función de V_a: V_a = 0, 1, 5, 9, 9.9, 10, 10.1 y 12 mL.

A11-7. Un ácido débil HA (pK_a = 5.00) se titula con KOH 1.00 M. El volumen de la solución del ácido es 100.0 mL y la molaridad es 0.100 M. Halle el pH en los siguientes volúmenes de base agregados y grafique el pH en función de V_b: V_b = 0, 1, 5, 9, 9.9, 10, 10.1 y 12 mL.

A11-8. Una alícuota de 100.0 mL de base débil B 0.100 M (pK_b = 5.00) se titula con $HClO_4$ 1.00 M. Halle el pH en los siguientes volúmenes de ácido agregado y grafíquelo en función de V_a: V_a = 0, 1, 5, 9, 9.9, 10, 10.1 y 12 mL.

A11-9. La base diprótica B (pK_{b1} = 4.00, pK_{b2} = 8.00) se titula con HCl 1.00 M. La solución inicial de B es 0.1 M y su volumen es de 100.0 mL. Halle el pH en los siguientes volúmenes de ácido agregado y grafíquelo en función de V_a: V_a = 0, 1, 5, 9, 9.9, 10, 11, 15, 19, 20 y 22 mL.

A11-10. Una alícuota de 100.0 mL de un ácido diprótico H_2A 0.100 M (pK_1 = 4.00, pK_2 = 8.00) se titula con NaOH 1.00 M. Halle el pH en los siguientes volúmenes de base agregados y grafíquelo en función de V_b: V_b = 0, 1, 5, 9, 10, 11, 15, 19, 20 y 22 mL.

A11-11. Se prepara una solución con 1.023 g del estándar primario tris (Tabla 11-4) y 99.367 g de agua; 4.963 g de la solución se titulan con 5.262 g de HNO_3 acuoso para alcanzar el punto final del rojo de metilo. Calcule la concentración del HNO_3 (expresada como moles de HNO_3/kg de solución).

A11-12. Considere la titulación de la Fig. 11-3, para la cual en el punto de equivalencia se calcula pH = 9.18. Si el azul de timol se utiliza como indicador, diga qué color debe observarse durante la titulación (a) antes de alcanzar el punto de equivalencia (b) en el punto de equivalencia (c) después del punto de equivalencia.

A11-13. ¿Qué color debe observarse con el indicador púrpura de cresol (Tabla 11-3) a los siguientes valores de pH?

(a) 1.0 (b) 2.0 (c) 3.0

A11-14. El rojo de cresol tiene *dos* intervalos de transición, que se indican en la Tabla 11-3. ¿Qué color se espera que presente a los siguientes valores de pH? (a) 0 (b) 1 (c) 6 (d) 9

A11-15. Explique cómo se utiliza el ftalato ácido de potasio para estandarizar una solución de NaOH.

A11-16. ¿En qué punto de la titulación de una base débil con un ácido fuerte se alcanza la máxima capacidad tamponadora? Éste es el punto en el que una pequeña adición de ácido provoca el mínimo cambio en el pH.

A11-17. ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción de la benzilamina con el ácido clorhídrico?

A11-18. Explique por qué el metóxido de sodio ($NaOCH_3$) y el etóxido de sodio ($NaOCH_2CH_3$) se nivelan a la misma fuerza básica en solución acuosa. Escriba las reacciones químicas que ocurren cuando estas bases se colocan en agua.

11-19. Una solución que contiene 50.0 mL de benzilamina 0.031 9 M se titula con HCl 0.050 0 M. Calcule el pH para los siguientes volúmenes de ácido agregado: V_a = 0, 12.0, $\frac{1}{2} V_e$, 30.0, V_e y 35.0 mL.

11-20. Considere la titulación de un ácido débil HA con NaOH. ¿Para qué fracción de V_e se tiene pH = $pK_a - 1$? ¿Para qué fracción de V_e se tiene pH = $pK_a + 1$? Utilice estos dos puntos junto con los correspondientes a V_b = 0, $\frac{1}{2} V_e$, V_e y $1.2 V_e$ para esbozar la curva de titulación de 100.0 mL de bromuro de anilinio (''aminobenceno · HBr'') 0.100 M con NaOH 0.100 M.

11-21. Una solución de 100.00 mL de propanoato de sodio 0.040 0 M (la sal de sodio del ácido propanoico) se titula con HCl 0.083 7 M. Calcule el pH en los puntos $V_a = 0$, $\frac{1}{4}V_e$, $\frac{1}{2}V_e$, $\frac{3}{4}V_e$, V_e y $1.1V_e$.

11-22. ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia cuando se titula ácido hidroxiacético 0.100 M con KOH 0.050 0 M?

11-23. Calcule el pH cuando 25.0 mL de 2-aminofenol 0.020 0 M se titulan con 10.9 mL de $HClO_4$ 0.015 0 M.

11-24. Calcule el pH para intervalos espaciados en 10.0 mL (de 0 a 100 mL) durante la titulación de 40.0 mL de piperazina 0.100 M con HCl 0.100 M. Grafique el pH en función de V_a.

11-25. Considere la titulación de 50.0 mL de glicinato de sodio 0.100 M con HCl 0.100 M.
(a) Calcule el pH en el segundo punto de equivalencia.
(b) Demuestre que el método aproximado de cálculo produce valores erróneos (físicamente no razonables) cuando V_a = 90.0 mL y 101.0 mL.

11-26. Una solución que contiene ácido glutámico (la molécula sin carga neta) 0.100 M se titula con RbOH 0.025 0 M.
(a) Represente los reactivos y productos con sus fórmulas estructurales.
(b) Calcule el pH en el primer punto de equivalencia.

11-27. Una solución que contiene tirosina 0.010 0 M se titula hasta el primer punto de equivalencia con KOH 0.004 00 M.
(a) Represente los reactivos y productos con sus fórmulas estructurales.
(b) Calcule el pH en el primer punto de equivalencia.

11-28. Halle el pH de la solución cuando se titula tirosina 0.010 0 M con $HClO_4$ 0.004 00 M hasta el punto de equivalencia.

11-29. En este problema se considera el aminoácido cisteína, que aquí se abreviará H_2C.
(a) Se prepara una solución 0.030 0 M disolviendo cisteinato dipotásico, K_2C, en agua. Luego se titulan 40.0 mL de esta solución con $HClO_4$ 0.060 0 M. Calcule el pH en el primer punto de equivalencia.
(b) Calcule el cociente $[C^{2-}]/[HC^-]$ para una solución de bromuro de cisteinio 0.050 0 M (la sal $H_3C^+Br^-$).

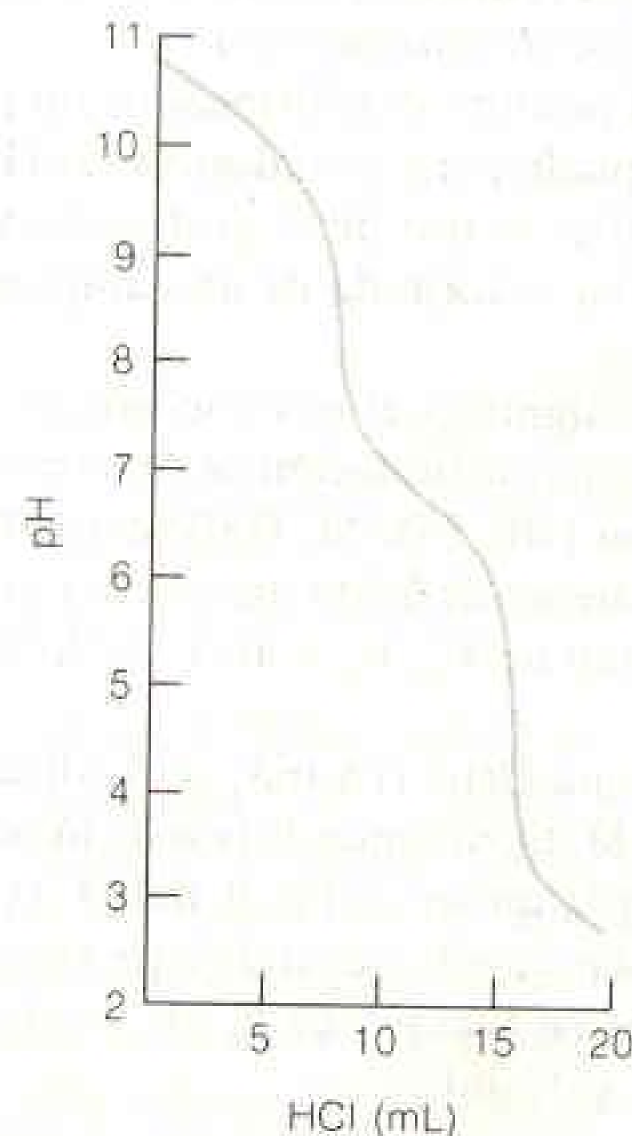
11-30. ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.043 1 M deben agregarse a 59.6 de leucina 0.122 M para tener pH = 8.00?

11-31. ¿Convendría utilizar el verde de bromocresol, cuyo intervalo de transición es un pH de 3.8 a 5.4, en la titulación de un ácido débil con una base fuerte?

11-32. ¿Por qué no sería muy útil un indicador de punto final en la titulación del ácido con pK_a = 10.00 de la Fig. 11-4?

11-33. (a) ¿Qué pH se tiene en el punto de equivalencia de la titulación de NaF 0.030 0 M con $HClO_4$ 0.060 0 M?
(b) ¿Por qué podría no ser útil en esta titulación un indicador de punto final?

11-34. Enseguida se presenta una curva de titulación de Na_2CO_3 con HCl. Suponga que en la solución titulada se hallan presentes *tanto* fenolftaleína *como* verde de bromocresol. Prediga los colores que se observarán en los siguientes volúmenes de HCl agregados:
(a) 2 mL (b) 10 mL (c) 19 mL



11-35. Considere la titulación de bromuro de piridinio (la sal de la piridina unida a HBr) 0.10 M con NaOH 0.10 M. Esboce la curva de titulación empleando valores de pH calculados para los volúmenes $0.99V_e$, V_e y $1.01V_e$. De la Tabla 11-3 elija un indicador adecuado para esta titulación y defina el cambio de color que se utilizará.

11-36. En la determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl (Reacciones 9-7 a 9-10), el producto final es una solución del ion NH_4^+ en HCl. Es preciso titular el HCl sin titular el ion NH_4^+.
(a) Calcule el pH del NH_4Cl 0.010 M puro.
(b) De la Tabla 11-3, seleccione un indicador que permitiría titular HCl pero no NH_4^+.

11-37. Una muestra de 10.231 g de limpiador de ventanas que contiene amoniaco se diluye en 39.466 g de agua. Después, 4.373 g de esta solución se titulan con 14.22 mL de HCl 0.106 3 M para alcanzar un punto final del verde de bromocresol. Halle el porcentaje en peso de NH_3 en el limpiador.

11-38. Una solución se prepara disolviendo 0.194 7 g de HgO (Tabla 11-4) en 20 mL de agua que contiene

4 g de KBr. La titulación con HCl requiere 17.98 mL para alcanzar el punto final con fenolftaleína. Calcule la molaridad del HCl.

11-39. ¿Cuántos gramos de ftalato ácido de potasio deben pesarse en un matraz para estandarizar NaOH 0.05 M si se desea utilizar ~ 30 mL de base en la titulación?

11-40. Halle la constante de equilibrio para la reacción del MES (Tabla 10-2) con NaOH.

11-41. Calcule el pH de una solución que se prepara mezclando 50.00 mL de NaCN 0.100 M con
(a) 4.20 mL de $HClO_4$ 0.438 M
(b) 11.82 mL de $HClO_4$ 0.438 M
(c) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia con $HClO_4$ 0.438 M?

11-42. Cuando se agregan 22.63 mL de NaOH acuoso a 1.214 g de ácido ciclohexilaminoetanosulfónico (P.F. 207.29; su estructura se muestra en la Tabla 10-2) disueltos en 41.37 mL de agua, el pH es de 9.24. Calcule la molaridad del NaOH.

11-43. ¿Cuántos gramos de oxalato dipotásico (P.F. 166.22) deben añadirse a 20.0 mL de $HClO_4$ 0.800 M para tener pH = 4.40 cuando la solución se diluye a 500 mL?

11-44. Enseguida se presentan los datos de la titulación de 100.00 mL de un ácido débil con NaOH. Halle el punto de equivalencia mediante la gráfica de Gran, haciendo uso de los datos correspondientes al 10% final del volumen antes de alcanzar V_e.

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
0.00	4.14	21.61	6.27
1.31	4.30	21.77	6.32
2.34	4.44	21.93	6.37
3.91	4.61	22.10	6.42
5.93	4.79	22.27	6.48
7.90	4.95	22.37	6.53
11.35	5.19	22.48	6.58
13.46	5.35	22.57	6.63
15.50	5.50	22.70	6.70
16.92	5.63	22.76	6.74
18.00	5.71	22.80	6.78
18.35	5.77	22.85	6.82
18.95	5.82	22.91	6.86
19.43	5.89	22.97	6.92
19.93	5.95	23.01	6.98
20.48	6.04	23.11	7.11
20.75	6.09	23.17	7.20
21.01	6.14	23.21	7.30
21.10	6.15	23.30	7.49
21.13	6.16	23.32	7.74
21.20	6.17	23.40	8.30
21.30	6.19	23.46	9.21
21.41	6.22	23.55	9.86
21.51	6.25		

11-45. Para estandarizar una solución de HNO_3 se utiliza bórax (Tabla 11-4). La titulación de 0.261 9 g de bórax requiere 21.61 mL del ácido. ¿Cuál es la molaridad del HNO_3?

11-46. Una solución acuosa de HCl con temperatura de ebullición constante (azeótropo) puede utilizarse como patrón primario para titulaciones ácido-base. Cuando se destila una solución de HCl ~ 20% (p/p), la composición del destilado varía de manera regular con la presión barométrica:

P (Torr)	HCl[†] (g/100 g solución)
770	20.196
760	20.220
750	20.244
740	20.268
730	20.292

[†] La composición del destilado es la que informan C. W. Foulk y M. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1223 (1923), con las cifras corregidas para considerar los valores más recientes de los pesos atómicos.

Supóngase que el HCl con punto de ebullición constante se colecta a la presión de 746 torr.
(a) Grafique los datos de la tabla para hallar el porcentaje en peso de HCl en el destilado que se colecta a 746 torr.
(b) ¿Qué masa del destilado (pesada en el aire, con pesas cuya densidad es de 8.0/mL) debe disolverse en 1.000 0 L para formar HCl 0.100 00 M? La densidad del destilado en todo el intervalo de composición de la tabla es cercana a 1.096 g/mL. Se requiere esta densidad para corregir la masa determinada en el vacío y convertirla en masa pesada en el aire. Vea en la Secc. 2-2 las correcciones para considerar el empuje aerostático.

11-47. La base B es demasiado débil para titularse en solución acuosa.
(a) ¿Cuál solvente, piridina o ácido acético, sería el más apropiado para titular B con $HClO_4$?
(b) ¿Qué solvente sería el más apropiado para titular un ácido muy débil con hidróxido de tetrabutilamonio?

11-48. Explique por qué la amida de sodio ($NaNH_2$) y el fenil-litio (C_6H_5Li) se nivelan a la misma fuerza básica en solución acuosa. Exprese las reacciones químicas que ocurren cuando ambos se añaden a agua.

11-49. Enseguida se presentan algunas propiedades de un indicador particular.[†]

HIn $\xrightarrow{pK_a = 7.95}$ $In^- + H^+$

$\lambda_{máx} = 395$ nm

$\varepsilon_{395} = 1.80 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1}

$\varepsilon_{604} = 0$

$\lambda_{máx} = 604$ nm

$\varepsilon_{604} = 4.97 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1}

Una solución con volumen de 20.0 mL que contiene el indicador 1.40×10^{-5} M y ácido bencen-1,2,3-tricarboxílico 0.050 0 M se trata con 20.0 mL de KOH acuoso. La solución resultante tiene absorbancia de 0.118 a 604 nm en una celda de 1 cm. Calcule la molaridad del KOH en la solución.

11-50. Una amina aromática muy débilmente básica (pK_b = 14.79) se utiliza para determinar el pH de un ácido concentrado. Se prepara una solución disolviendo 6.390 mg de la amina (P.M. 278.16) en 100.0 mL del ácido. La absorbancia medida a 385 nm en una celda de 1.00 cm es de 0350. Halle el pH de la solución.

B $+ H^+ \rightleftharpoons$ BH^+

$\varepsilon_{385} = 2\,860$ M^{-1} cm^{-1}

$\varepsilon_{385} = 937$ M^{-1} cm^{-1}

11-51. Una solución acuosa que contiene ~1 g de ácido oxobutanodioico por cada 100 mL se titula con NaOH 0.094 32 M para determinar la molaridad del ácido.

(a) ¿Qué pH se tiene en cada punto de equivalencia?

(b) ¿Qué punto de equivalencia es el más apropiado para esta titulación?

(c) Se dispone de los indicadores eritrosina, anaranjado de etilo, verde de bromocresol, azul de bromotimol, timolftaleína y amarillo de alizarina. ¿Cuál de ellos debe utilizarse y qué cambio de color debe buscarse?

11-52. Considere la forma neutra del aminoácido histidina, que aquí se abreviará HA.

(a) Escriba la secuencia de reacciones que ocurren cuando la HA se titula con $HClO_4$. Represente los reactivos y productos con sus fórmulas estructurales.

(b) ¿Cuántos mililitros de $HClO_4$ 0.050 0 M deben agregarse a 25.0 mL de HA 0.040 0 M para obtener un pH de 3.00?

11-53. *Utilice correctamente los coeficientes de actividad* para calcular el pH después de haber titulado 10.0 mL de bromuro de trimetilamonio 0.100 M con 4.0 mL de NaOH 0.100 M.

11-54. Cuando 5.00 mL de NaOH 0.103 2 M se agregan a 0.112 3 g de alanina (P.M. 89.094) en 100.0 mL de KNO_3 0.10 M, el pH medido es 9.57. *Utilice correctamente los coeficientes de actividad para hallar la* pK_2 de la alanina. Considere que la fuerza iónica de la solución es de 0.10 M y que el coeficiente de actividad de cada especie iónica de la alanina es igual a 0.77.

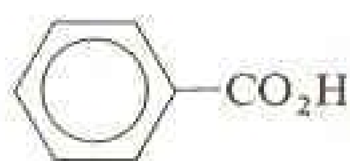
[†] En este problema se hace uso de la Ley de Beer, la cual se considera en la Seccs. 19-1 y 19-2.

12 Más sobre Química Ácido-Base

Este capitulo contiene una selección de temas basados en los tres capítulos anteriores. Se inicia considerando cómo predecir la composición de una mezcla ácido-base sin efectuar cálculos.

12-1 ¿CUÁL ES LA ESPECIE PREDOMINANTE?

A menudo, uno se enfrenta al problema de identificar qué especie, ya sea ácido, base o anfolito, predomina en condiciones definidas. Un ejemplo sencillo es e' siguiente: ¿Cuál es la especie que predomina en una solución acuosa de ácido benzoico a pH 8?



Ácido benzoico

$pK_a = 4.20$

Cuando pH = pK_A, [A] = [HA]. Esto se deduce de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

pH	Especie predominante
$<pK_a$	HA
$>pK_a$	A^-

Para el ácido benzoico, pK_a = 4.20. Esto significa que a pH 4.20, debe existir una mezcla 1:1 de ácido benzoico (HA) y ion benzoato (A^-). A pH = pK_a + 1 (= 5.20), el cociente $[A^-]/[HA]$ es 10:1. A pH = pK_a + 2 (= 6.20), dicho cociente es 100:1. Cuando el pH aumenta, $[A^-]/[HA]$ aumenta en mayor medida. Es fácil ver que para un sistema monoprótico, la forma básica, A^-, es la que predomina cuando pH > pK_a. La forma ácida, HA, es la que predomina cuando pH < pK_a. Para el ácido benzoico, la forma que predomina a pH 8 es el anión benzoato, $C_6H_5CO_2^-$.

EJEMPLO: Especie que Predomina: ¿Cuál es y Cuánto Hay?

¿Cuál es la forma del amoniaco que predomina en solución a pH 7.0? ¿Aproximadamente qué fracción se encuentra en esta forma?

En el Apéndice G se halla pK_a = 9.24 para el ion amonio (NH_4^+, el ácido conjugado del amoniaco, NH_3). A pH = 9.24, $[NH_4^+$ = $[NH_3]$. Cuando el pH es menor de 9.24, NH_4^+ es la forma que predomina. Puesto que pH = 7.0 se sitúa aproximadamente dos unidades de pH abajo del valor del pK_a, el cociente $[NH_4^+]/[NH_3]$ es aproximadamente 100:1. Más del 99% se encuentra en la forma NH_4^+.

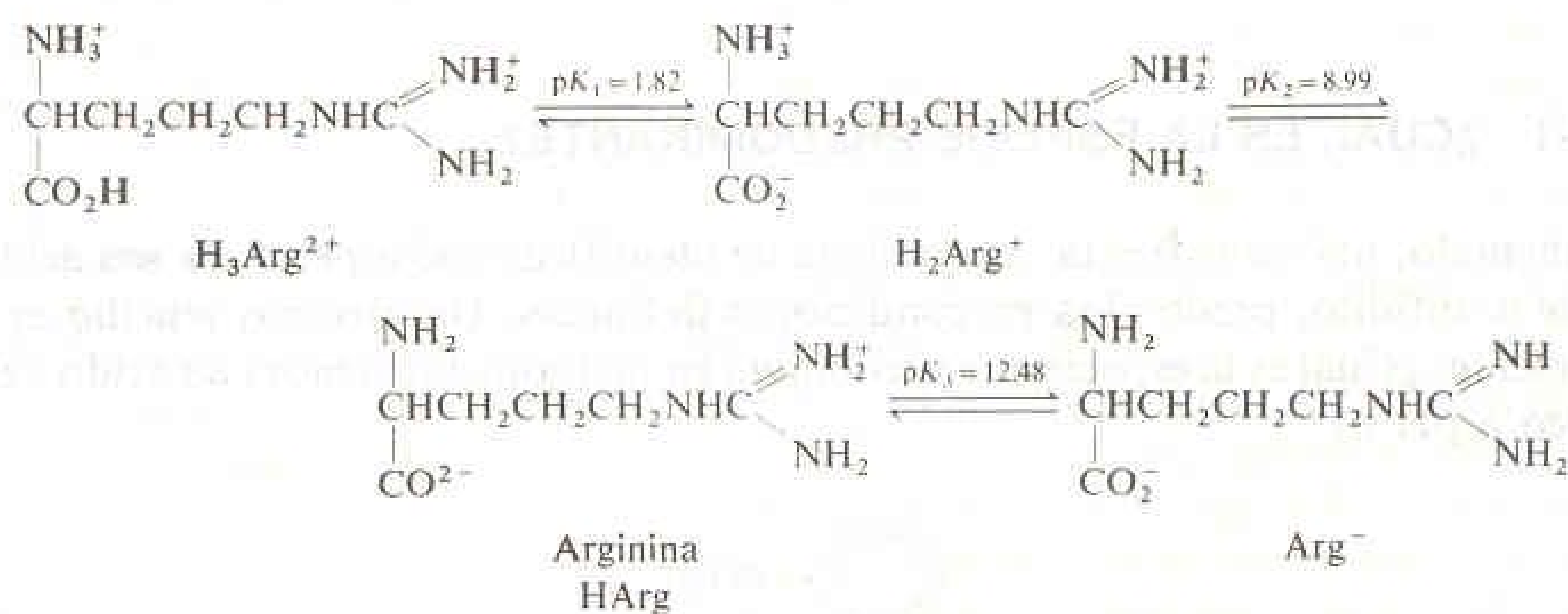
Para los sistemas polipróticos el razonamiento es el mismo, aunque existen varios valores de pK_a. Considérese el ácido oxálico, H_2Ox, con $pK_1 = 1.25$ y $pK_2 = 4.27$. Cuando $pH = pK_1$, $[H_2OX] = [HOx^-]$. Cuando $pH = pK_2$, $[HOx^-] = [Ox^{2-}]$. Se puede hacer una pequeña tabla donde se presente la especie que predomina en cada región de pH:

pH	Especie predominante
$pH < pK_1$	H_2A
$pK_1 < pH < pK_2$	HA^-
$pH > pK_2$	A^{2-}

Intervalo de pH	Especie predominante
$pH < 1.25$	H_2Ox
$1.25 < pH < 4.27$	HOx^-
$pH > 4.27$	Ox^{2-}

EJEMPLO: Especie Predominante en un Sistema Poliprótico

El aminoácido arginina presenta las siguientes formas:



Obsérvese que el grupo α-amonio (el que está unido al mismo carbono que el grupo carboxilo) es más ácido que el sustituyente. Esta información viene del Apéndice G. ¿Cuál es la especie de la arginina que predomina a pH 10.0? ¿Aproximadamente qué fracción está en esta forma? ¿Cuál es la forma que le sigue en abundancia a este pH?

Se sabe que cuando $pH = pK_2 = 8.99$, $[H_2Arg^+] = [HArg]$. Cuando $pH = pK_3 = 12.48$, $[HArg] = [Arg^-]$. A pH = 10.0, la especie que predomina es HArg. Puesto que pH 10.0 se encuentra aproximadamente una unidad de pH por encima de pK_2, puede decirse que $[HArg]/[H_2Arg^+] \approx 10:1$. Alrededor del 90% de la arginina se encuentra en la forma HArg. La forma que sigue en abundancia es H_2Arg^+, la cual representa aproximadamente el 10% de la arginina.

EJEMPLO: Más sobre Sistemas Polipróticos

En el intervalo de pH que va de 1.82 a 8.99, H_2Arg^+ es la forma predominante de la arginina. ¿Cuál es la especie que le sigue a pH 6.0? ¿A pH 5.0?

Sabemos que el pH del anfolito puro, H_2Arg^+, se obtiene con la ecuación 10-97:

$$\text{pH de } H_2Arg^+ \approx \tfrac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 5.40$$

Por encima de pH 5.40 (y por debajo de $pH = pK_2$), se espera que HArg, la base conjugada de H_2Arg^+, sea la segunda especie predominante. Por debajo de pH 5.40 (y arriba de $pH = pK_1$), puede predecirse que H_3Arg^{2+} es la segunda especie en abundancia.

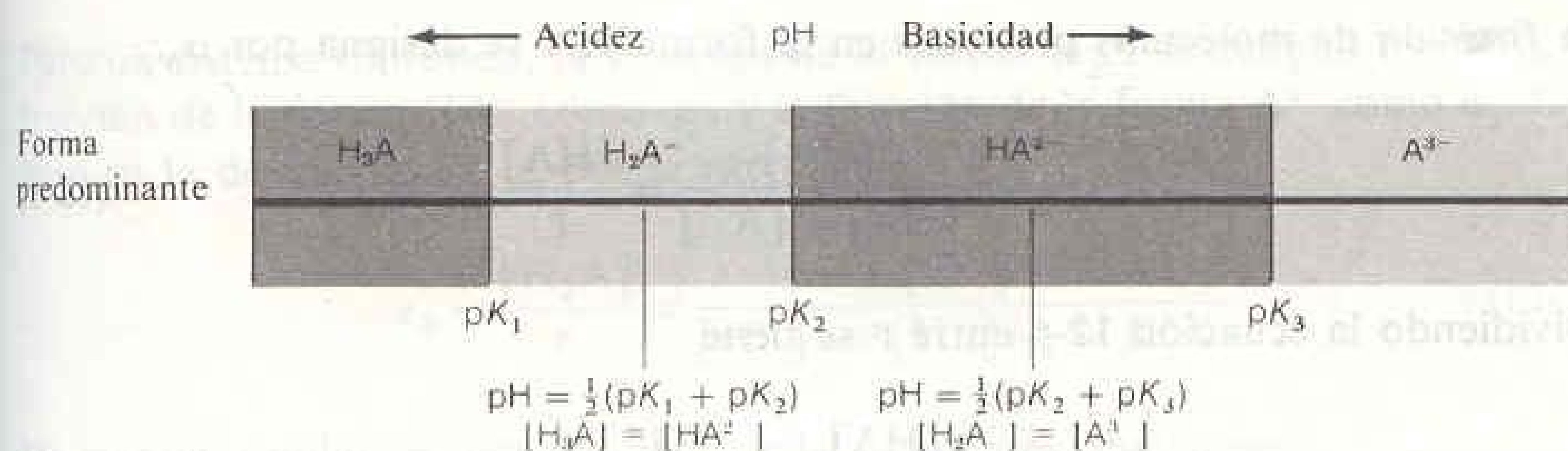


Figura 12-1 Esquema que ilustra la forma de un ácido triprótico (H_3A) que predomina en cada intervalo de pH.

Las características cualitativas de un sistema triprótico se presentan esquemáticamente en la Fig. 12-1. La especie que predomina se determina comparando el pH de la solución con los diferentes valores de pK_a.

12-2 ECUACIONES DE COMPOSICIÓN FRACCIONARIA

Ahora se deducirán ecuaciones que indican la fracción de ácido o de base presente en cada una de las formas posibles a un pH dado. Estas ecuaciones son útiles para la resolución de problemas de equilibrio que implican ácidos y bases. Se utilizarán de nuevo en las secciones sobre titulaciones con EDTA y electroquímica.

Sistemas Monopróticos

Considérese primero una solución de un ácido monoprótico con concentración formal F.

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \tag{12-1}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{12-2}$$

$$\text{Balance de masa: } F = [HA] + [A^-] \tag{12-3}$$

La ecuación 12-3 puede reordenarse como sigue:

$$[A^-] = F - [HA] \tag{12-4}$$

lo cual puede sustituirse en la ecuación 12-2 para obtener

$$K_a = \frac{[H^+](F - [HA])}{[HA]} \tag{12-5}$$

o bien

$$[HA] = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \tag{12-6}$$

De manera similar puede deducirse la relación

$$[A^-] = \frac{K_a F}{[H^+] + K_a} \tag{12-7}$$

α_0 = fracción de la especie en la forma HA
α_1 = fracción de la especie en la forma A^-

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

La *fracción* de moléculas presentes en la forma HA se designa por α_0.

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[HA]}{F} \qquad (12\text{-}8)$$

Dividiendo la ecuación 12-6 entre F se tiene

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad (12\text{-}9)$$

La fracción designada aquí α_1 es lo mismo que se denominó *fracción disociada* (α) en la Secc. 10-3.

De manera similar, la fracción en la forma A^-, designada α_1, puede obtenerse como sigue:

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \qquad (12\text{-}10)$$

En la Fig. 12-2 se grafican las ecuaciones 12-9 y 12-10 para un sistema con pK_a = 5.00. A pH bajo casi todo el ácido se encuentra en la forma HA. A pH alto, casi toda la sustancia está en la forma A^-.

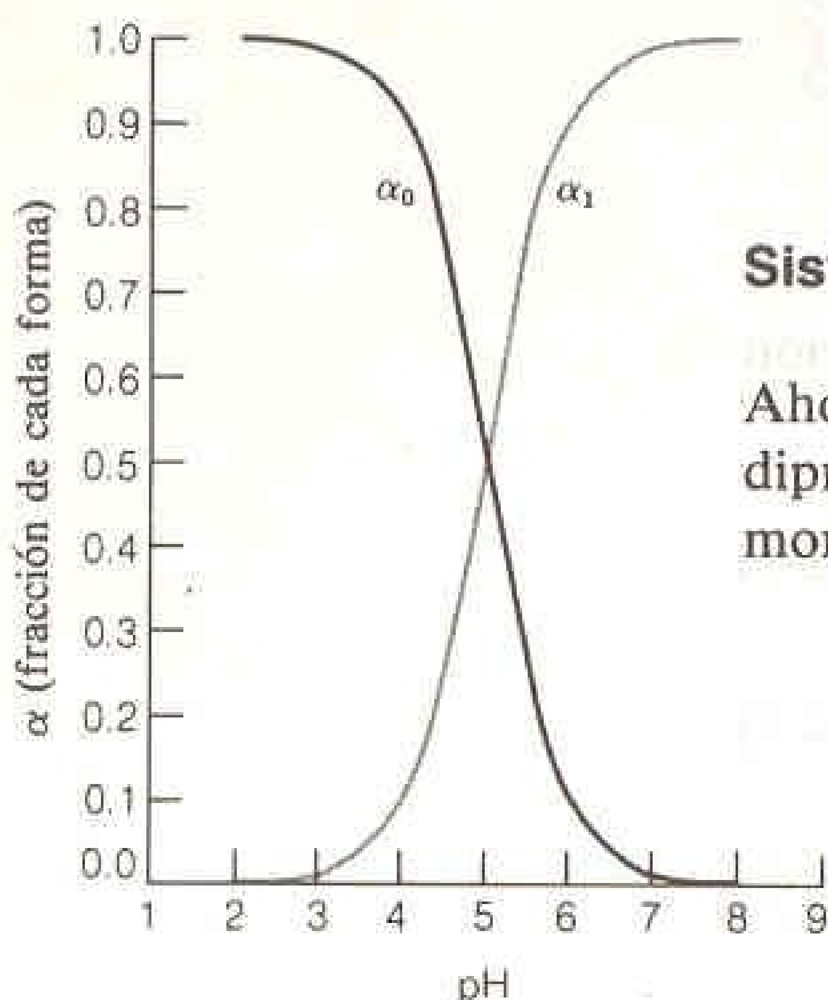


Figura 12-2
Diagrama de composición fraccionaria de un sistema monoprótico con pK_a = 5.00.

Sistemas Dipróticos

Ahora deduciremos las ecuaciones de composición fraccionaria para un sistema diprótico. El desarrollo de los cálculos sigue el mismo principio que para el sistema monoprótico.

$$H_2A \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HA^- \qquad (12\text{-}11)$$

$$HA^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + A^{2-} \qquad (12\text{-}12)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \Rightarrow [HA^-] = [H_2A]\frac{K_1}{[H^+]} \qquad (12\text{-}13)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \Rightarrow [A^{2-}] = [HA^-]\frac{K_2}{[H^+]} \qquad (12\text{-}14)$$

La igualdad 12-15 proviene del uso de la ecuación 12-13 para expresar $[HA^-]$ en términos de $[H_2A]$.

$$[A^{2-}] = [H_2A]\frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \qquad (12\text{-}15)$$

Balance de masa: $F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$ (12-16)

$$F = [H_2A] + \frac{K_1}{[H^+]}[H_2A] + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}[H_2A] \qquad (12\text{-}17)$$

$$F = [H_2A]\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right) \qquad (12\text{-}18)$$

Para un sistema diprótico, la fracción de la forma H_2A se designa como α_0, la fracción de la forma HA^- como α_1, y la fracción de la forma A^{2-} como α_2. Con base en la definición de α_0 puede expresarse

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{F} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (12\text{-}19)$$

α_0 = fracción de la especie en la forma H_2A

α_1 = fracción de la especie en la forma HA^-

α_2 = fracción de la especie en la forma A^{2-}

De manera similar, es posible deducir las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{F} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (12\text{-}20)$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{F} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (12\text{-}21)$$

La expresión general de alfa para el ácido poliprótico H_nA es

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^n}{D}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{D}$$

$$\alpha_j = \frac{K_1K_2 \cdots K_j[H^+]^{n-j}}{D}$$

donde $D = [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \cdots + K_1K_2K_3 \cdots K_n$

En la Fig. 12-3 se grafican las fracciones α_0, α_1 y α_2 para el ácido fumárico, cuyos dos valores de pK_a sólo están separados 1.5 unidad. El valor de α_1 apenas alcanza 0.72 debido a la cercanía de los dos valores de pK. En la región pK_1 < pH < pK_2 existen cantidades apreciables tanto de H_2A como de A^{2-}.

Las ecuaciones 12-19 a 12-21 se aplican igualmente bien a las especies B, BH^+ y BH_2^{2+} que se obtienen disolviendo la base B en agua. La fracción α_0 se aplica a la forma ácida, BH_2^{2+}. De modo similar, α_1 se aplica a BH^+ y α_2 se aplica a B. Las constantes K_1 y K_2 son las constantes de disociación ácida de BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ y $K_2 = K_w/K_{b1}$).

12-3 PUNTOS ISOELÉCTRICO E ISOIÓNICO

A menudo, los bioquímicos hacen referencia a los puntos (o pH) isoeléctrico e isoiónico para especies polipróticas como las proteínas. Estos términos pueden en-

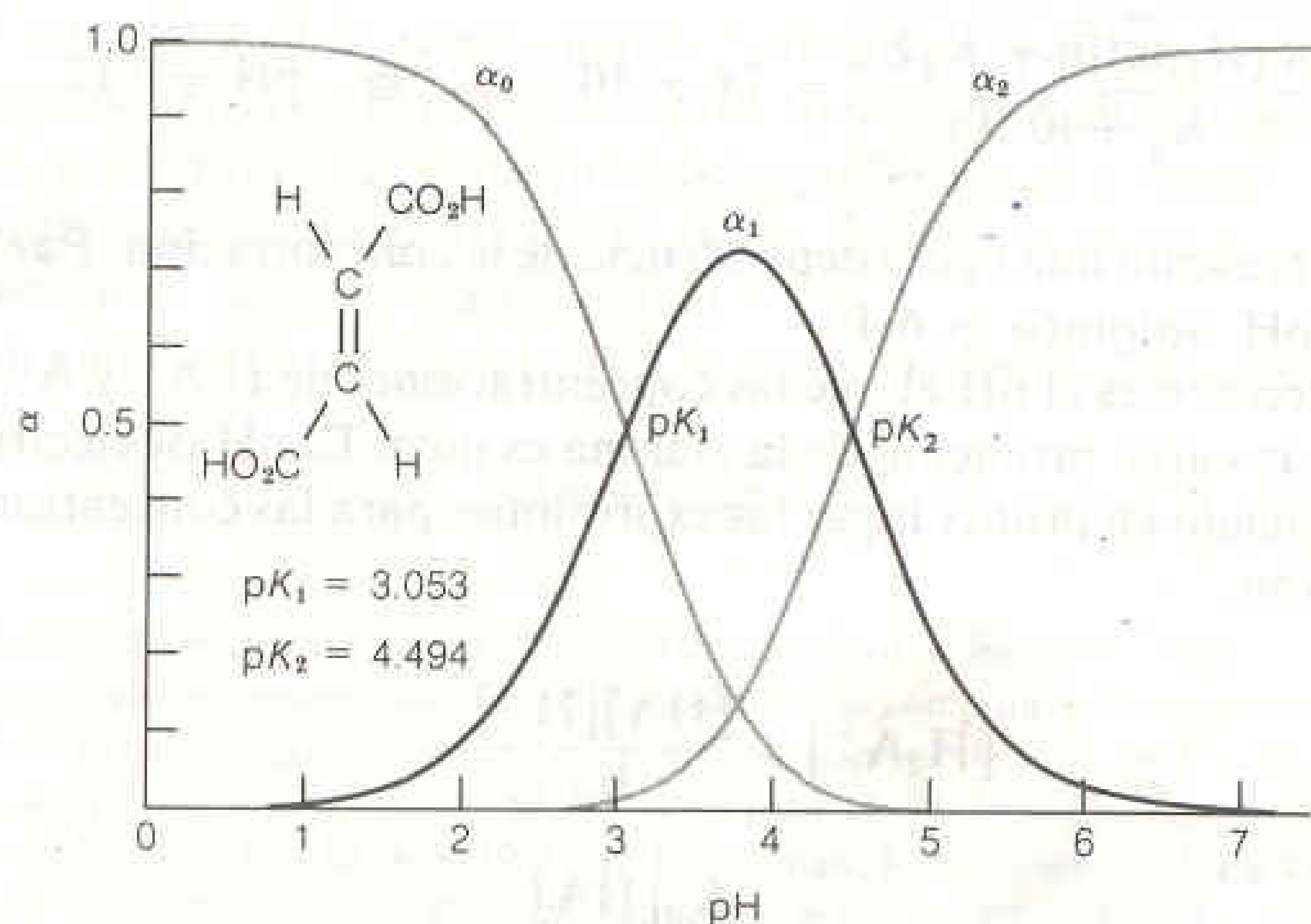
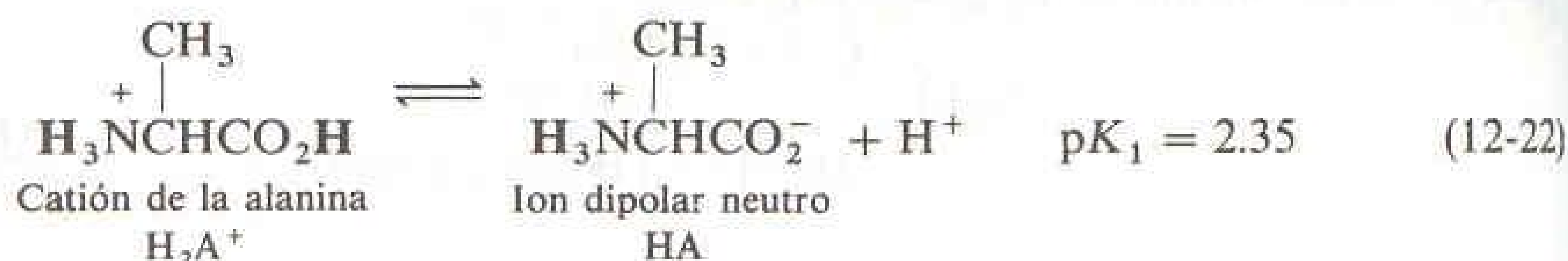


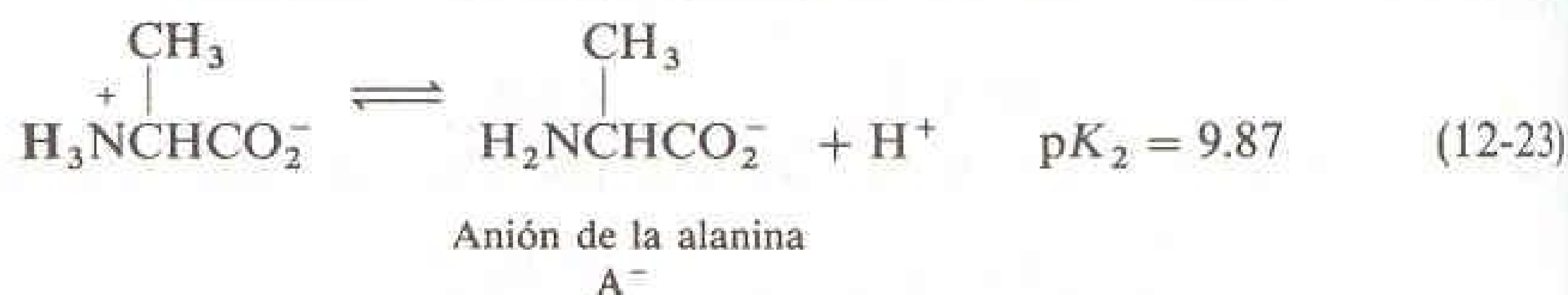
Figura 12-3
Diagrama de composición fraccionaria del ácido fumárico (ácido *trans*-butenodioico).

tenderse fácilmente en términos de un sistema diprótico simple como el aminoácido alanina.



$$\overset{+}{H_3N}CH(CH_3)CO_2H \rightleftharpoons \overset{+}{H_3N}CH(CH_3)CO_2^- + H^+ \qquad pK_1 = 2.35 \qquad (12\text{-}22)$$

Catión de la alanina H_2A^+ — Ion dipolar neutro HA



$$\overset{+}{H_3N}CH(CH_3)CO_2^- \rightleftharpoons H_2NCH(CH_3)CO_2^- + H^+ \qquad pK_2 = 9.87 \qquad (12\text{-}23)$$

Anión de la alanina A^-

El *punto isoiónico* es el pH del ácido poliprótico neutro puro.

El **punto isoiónico** (o pH isoiónico) es el pH que se obtiene cuando un ácido poliprótico HA puro y neutro (ion dipolar neutro) se disuelve en agua. Los únicos iones en tal solución son H_2A^+, A^-, H^+ y OH^-. La mayor parte de la alanina se encuentra en la forma HA.

El *punto isoeléctrico* es el pH al que la carga promedio del ácido poliprótico es nula.

El **punto isoeléctrico** (o pH isoeléctrico) es el pH al que la carga *promedio* del ácido poliprótico es nula. A este pH, la mayopría de las moléculas se encuentran en la forma no cargada HA. Las concentraciones de H_2A^+ y de A^- son iguales; por lo tanto, la carga *promedio* de la alanina es nula. Es importante tener presente que la molécula nunca se encuentra sólo en su forma neutra. Siempre existe algo de H_2A^+ y de A^- en equilibrio con HA.

El pH isoiónico para la alanina se obtiene cuando se disuelve alanina pura en agua. Puesto que la alanina (HA) es el anfolito de un ácido diprótico (H_2A^+), el pH está dado por

La alanina es el anfolito de un ácido poliprótico, por lo que se utiliza la ecuación 12-24 (igual a la ecuación 10-92) para hallar el pH.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2\text{F} + K_1K_w}{K_1 + \text{F}}} \qquad (12\text{-}24)$$

donde F es la concentración formal de la alanina. Para alanina 0.10 M, el pH isoiónico es

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.10) + K_1K_w}{K_1 + (0.10)}} = 7.6 \times 10^{-7}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6.12 \qquad (12\text{-}25)$$

El pH isoiónico presenta una ligera dependencia de la concentración. Para la alanina 0.010 M, el pH isoiónico es 6.19.

El punto isoeléctrico es el pH al que las concentraciones de H_2A^+ y A^- son iguales, y por tanto, la carga promedio de la alanina es nula. El pH isoeléctrico puede calcularse escribiendo en primer lugar las expresiones para las concentraciones del catión y del anión.

$$[H_2A^+] = \frac{[HA][H^+]}{K_1} \qquad (12\text{-}26)$$

$$[A^-] = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \qquad (12\text{-}27)$$

Estableciendo $[H_2A^+] = [A^-]$, se halla

$$\frac{[HA][H^+]}{K_1} = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \qquad (12\text{-}28)$$

o bien

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} \qquad \text{(en el pH isoeléctrico)} \qquad (12\text{-}29)$$

de donde se obtiene

$$\text{pH isoeléctrico} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \qquad (12\text{-}30)$$

El punto isoeléctrico es la semisuma de los dos valores de pK_a que "enmarcan" la especie intermedia neutra (anfolito).

Para un aminoácido diprótico, el pH isoeléctrico es la semisuma de los dos valores de pK_a. Para la alanina, el valor es ½(2.35 + 9.87) = 6.11. El pH isoeléctrico no depende de la concentración.

Se puede apreciar que los puntos isoeléctrico e isoiónico de un ácido poliprótico son casi los mismos. En el pH isoeléctrico, la carga promedio de la molécula es nula; por lo tanto, $[H_2A^+] = [A^-]$ y pH = ½(pK_1 + pK_2). En el punto isoiónico, el pH está dado por la ecuación 12-24, y $[H_2A^+]$ no es exactamente igual a $[A^-]$. Sin embargo, el pH es bastante cercano al pH isoeléctrico.

En lo que se refiere a las proteínas, la importancia de los puntos isoeléctrico e isoiónico radica en que el pH *isoiónico* de una proteína es el de una solución que contiene a la proteína pura sin contraiones excepto H^+ u OH^-. Las proteínas suelen aislarse en forma cargada junto con diversos contraiones (como Na^+, NH_4^+ o Cl^-). Cuando tal proteína se somete a diálisis frente al agua pura, el pH del compartimiento de la proteína tiende hacia el punto isoiónico, siempre que los contraiones puedan atravesar libremente la membrana de diálisis. El punto *isoeléctrico* es el pH al que la proteína carece de carga neta. Esta propiedad constituye la base de una importante técnica muy sensible que se utiliza en la separación preparativa y analítica de proteínas, como se describe en el Recuadro 12-1.

La diálisis se consideró en la Demostración 8-1.

12-4 REACCIONES ENTRE ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

En los Caps. 10 y 11 se trataron sistemáticamente las reacciones entre ácidos y bases asociados en la forma fuerte-fuerte y fuerte-débil. Estas reacciones son fáciles de tratar, puesto que sus constantes de equilibrio son grandes. Tales reacciones son completas o "cuantitativas". El toque final sería la posibilidad de tratar las reacciones entre ácidos y bases débiles.†

Si designamos HA al ácido y B a la base, podemos plantear la reacción

$$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+ \qquad (12\text{-}31)$$

† Si bien los detalles escapan a los objetivos de este libro, debe mencionarse que los sistemas ácido-base más complicados pueden analizarse con ayuda de una computadora. Algunos artículos comprensibles donde se explica cómo abordar tales problemas son los de C. J. Willis, *J. Chem. Ed.*, **58**, 659 (1981); R. A. Stavis, *J. Chem. Ed.*, **55**, 99 (1978); M. J. D. Brand, *J. Chem. Ed.*, **53**, 771 (1976); J. A. Devore, *J. Chem. Ed.*, **65**, 868 (1988); D. P. Herman, K. K. Booth. O. J. Parker y G. L. Breneman, *J. Chem. Ed.*, **67**, *501 (1990); y E. R. Malinowski, J. Chem. Ed.*, **67**, 502 (1990). Un artículo en el que se describe la forma de utilizar el software comercial para solución de ecuaciones a fin de plantear y resolver problemas ácido-base es el de F. T. Chau y S. W. Chik, *J. Chem. Ed.*, **66**, A61 (1989).

Recuadro 12-1 ELECTROFORESIS

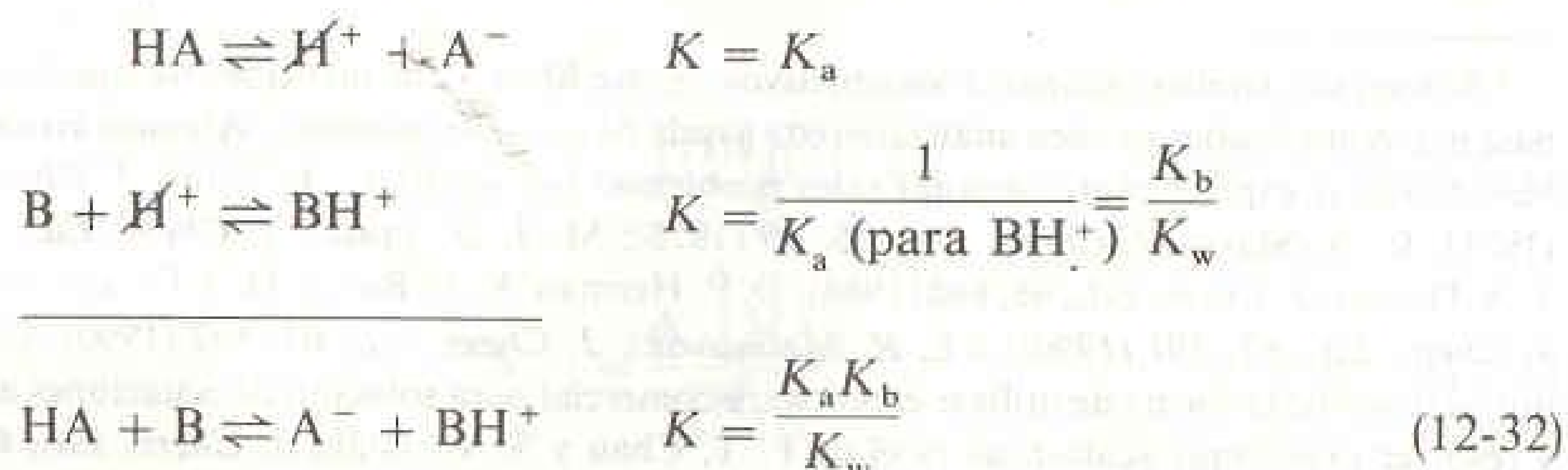
En su punto *isoeléctrico*, una proteína carece de carga neta, de modo que no emigra en un campo eléctrico. Esto constituye la base de una técnica muy sensible para separar proteínas que se denomina **electroforesis.** Una mezcla de proteínas se somete a un campo eléctrico intenso en un medio que posee un gradiente de pH. Las moléculas cargadas positivamente emigran hacia el polo negativo, y las que tienen carga negativa lo hacen al polo positivo. Las proteínas emigran en uno u otro sentido hasta que alcanzan la región de su pH isoeléctrico. En esta región, dado que carecen de carga neta, dejan de emigrar. Por lo tanto, cada proteína en la mezcla se concentra en una pequeña región de su pH isoeléctrico.

Un ejemplo de electroforesis se presenta en la siguiente página. En este experimento, una mezcla de siete proteínas (y, aparentemente, una gran cantidad de impurezas) se aplicó a un gel de poliacrilamida que contenía una mezcla de compuestos polipróticos denominados *anfolitos.* Cada extremo del gel se pone en contacto con una solución conductora, y se aplica una diferencia de potencial de varias centenas de volts en dichos extremos. Los anfolitos emigran hasta constituir un gradiente de pH estable (que se extiende desde aproximadamente pH 3 en un extremo del gel hasta pH 10 en el otro).† Las proteínas emigran hasta alcanzar su pH isoeléctrico, punto en el que no poseen carga neta y dejan de emigrar. Si una molécula se difunde afuera de su región isoeléctrica, adquiere carga e inmediatamente emigra de nuevo hacia su zona isoeléctrica en el gel. Cuando las proteínas han terminado su emigración, el campo se suspende. Las proteínas se precipitan en el mismo lugar que ocuparon en el gel y su posición se pone en evidencia con un colorante. El gel tratado con el colorante se presenta en la parte inferior de la figura. El barrido de los picos coloreados con un espectrofotómetro se presenta sobre la gráfica, y también se representa gráficamente un perfil del pH medido. Cada banda oscura de proteína teñida produce un pico de absorbancia. El instrumento que mide la absorbancia como una función de la posición en el gel se denomina *densitómetro.*

† Para un repaso de los avances en la formación del gradiente del pH y las estructuras de tampones formadores del gradiente, véase P. G. Righetti, E. Gianazza, C. Gelfi, M. Chiari, y P. K. Sinha, *Anal. Chem.*, **61**, 1602 (1989).

Patrones electroforéticos. (1) Inhibidor de la tripsina de soya. (2) β-Lactoglobulina A. (3) β-Lactoglobulina B. (4) Ovotransferrina. (5) Mioglobina de caballo. (6) Mioglobina de ballena. (7) Citocromo *c*. [Cortesía de BioRad Laboratories, Richmond, Calif.]

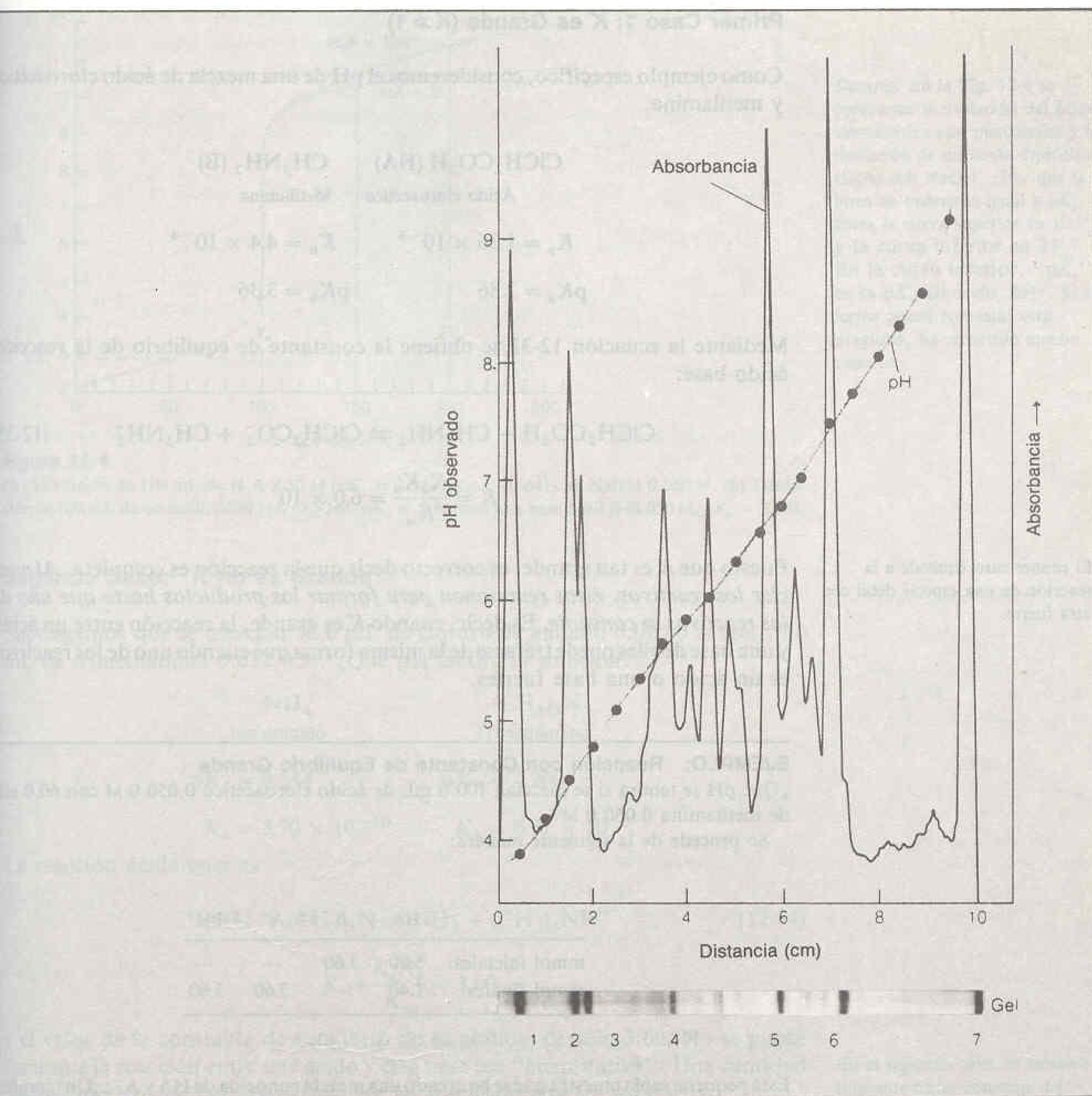
cuya constante de equilibrio puede calcularse como sigue:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K = K_a$$

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad K = \frac{1}{K_a\ (\text{para } BH^+)} = \frac{K_b}{K_w}$$

$$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+ \qquad K = \frac{K_a K_b}{K_w} \tag{12-32}$$



Para ácidos y bases débiles, la K de la Reacción 12-32 puede ser grande o pequeña. Es conveniente dividir los problemas de bases y ácidos débiles en tres casos:

Primer caso:	K es grande ($K \gg 1$).
Segundo caso:	K no es grande.
Tercer caso:	Mezcla equimolar de HA y B, sin importar el valor de K.

Primer Caso 1: *K* es Grande ($K \gg 1$)

Como ejemplo específico, consideremos el pH de una mezcla de ácido cloroacético y metilamina.

$ClCH_2CO_2H$ (HA)	CH_3NH_2 (B)
Ácido cloroacético	Metilamina
$K_a = 1.36 \times 10^{-3}$	$K_b = 4.4 \times 10^{-4}$
$pK_a = 2.86$	$pK_b = 3.36$

Mediante la ecuación 12-32 se obtiene la constante de equilibrio de la reacción ácido-base:

$$ClCH_2CO_2H + CH_3NH_2 \rightleftharpoons ClCH_2CO_2^- + CH_3NH_3^+ \qquad (12\text{-}33)$$

$$K = \frac{K_a K_b}{K_w} = 6.0 \times 10^7$$

El primer caso equivale a la reacción de una especie débil con otra fuerte.

Puesto que *K* es tan grande, es correcto decir que la reacción es completa. *Al mezclar los reactivos, éstos reaccionan para formar los productos hasta que uno de los reactivos se consume.* Es decir, cuando *K* es grande, la reacción entre un ácido y una base débiles puede tratarse de la misma forma que cuando uno de los reactivos es un ácido o una base fuertes.

EJEMPLO: Reacción con Constante de Equilibrio Grande

¿Qué pH se tendrá si se mezclan 100.0 mL de ácido cloroacético 0.050 0 M con 60.0 mL de metilamina 0.060 0 M?

Se procede de la siguiente manera:

	HA +	B ⇌	A^- +	BH^+
mmol iniciales:	5.00	3.60	—	—
mmol finales:	1.40	—	3.60	3.60

Esta pequeña tabla muestra que se ha creado una mezcla conocida de HA y A^-: ¡Un tampón! Por lo tanto, el pH se calcula fácilmente con la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 2.86 + \log\frac{3.60}{1.40} = 3.27$$

Este análisis del primer caso indica que la reacción de una base no muy débil con un ácido no muy débil puede ser "cuantitativa". La curva inferior de la Fig. 12-4 es la curva teórica para la titulación del ácido cloroacético con metilamina. Hasta el punto de equivalencia, esta curva es idéntica a la de la titulación de un ácido débil con una base fuerte, la cual se muestra en la curva superior.

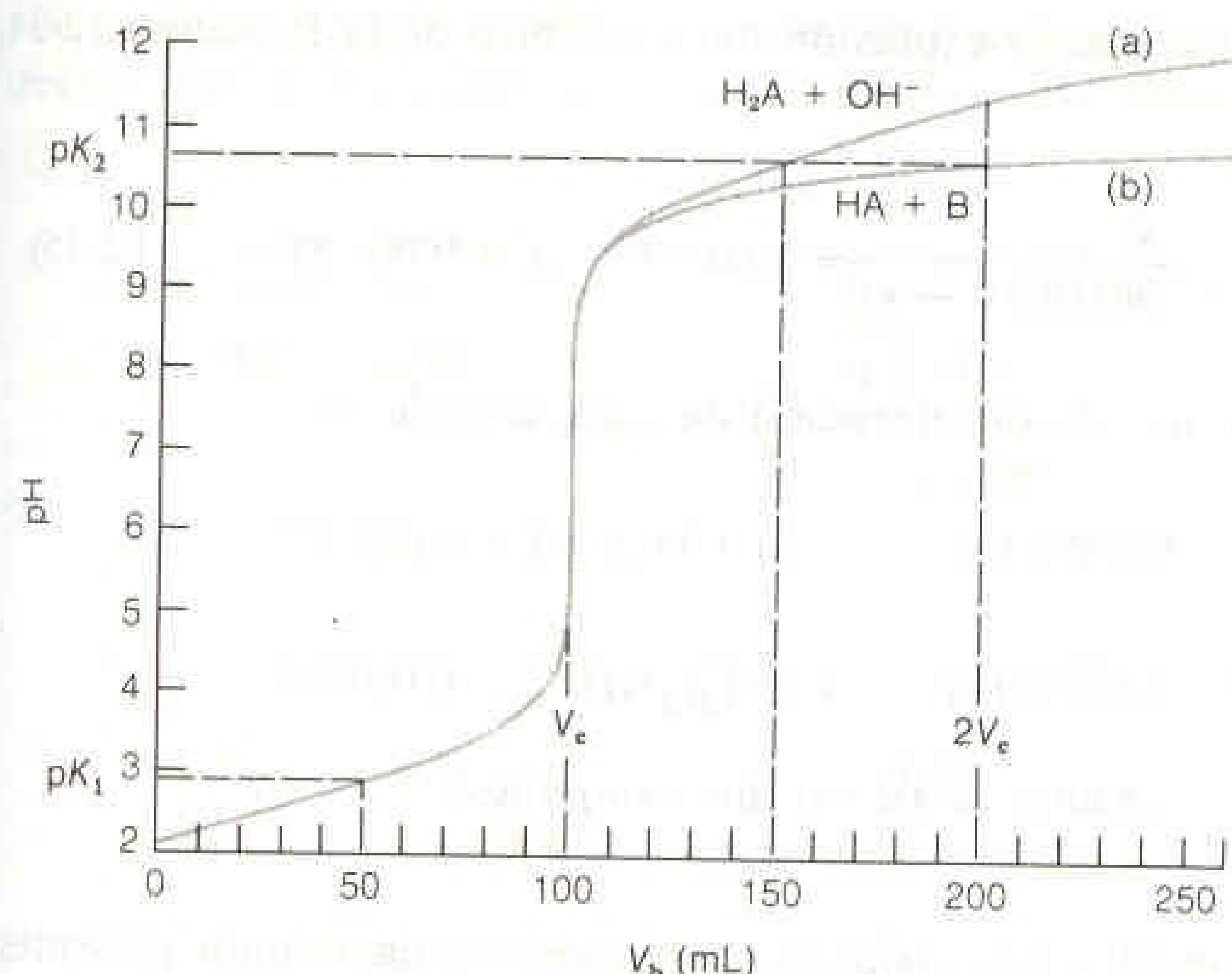


Figura 12-4
(A) Titulación de 100 mL de H_2A 0.50 M (pK_1 = 2.86, pK_2 = 10.64) con NaOH 0.050 M. (b) Titulación de 100 mL de un ácido débil HA (0.50 M, pK_a = 2.86) con una base débil B (0.050 M, pK_b = 3.36).

Desafío: En la Fig. 12-4 se comparan la titulación del ácido cloroacético con metilamina y la titulación de un ácido diprótico (H_2A) con NaOH. ¿Por qué la línea de ordenada igual a pK_2 corta la curva superior en $3/2\,V_e$ y la curva inferior en $2V_e$? En la curva inferior, "pK_2" es la pK_a del ácido, BH^+. Si el lector puede contestar esta pregunta, ha recorrido mucho camino.

Segundo Caso: *K* no es Grande

Supongamos que se mezclan 10.0 mL de cloruro de amonio 0.020 0 M con 10.0 mL de trimetilamina 0.032 0 M. ¿Qué pH tendrá la solución?

NH_4^+
Ion amonio

$(CH_3)_3N$
Trimetilamina

$$pK_a = 9.244 \qquad pK_b = 4.200$$

$$K_a = 5.70 \times 10^{-10} \qquad K_b = 6.31 \times 10^{-5}$$

La reacción ácido-base es

$$NH_4^+ + (CH_3)_3N \rightleftharpoons NH_3 + (CH_3)_3NH^+ \qquad (12\text{-}34)$$

$$K = \frac{K_aK_b}{K_w} = 3.60$$

y el valor de la constante de equilibrio no es grande, de sólo 3.60. No se puede decir que la reacción entre este ácido y esta base sea "cuantitativa". Una cantidad de los reactivos de partida permanece en equilibrio con los productos.

En el segundo caso, el reactivo limitante no se consume del todo.

Para hallar la composición en el equilibrio, puede hacerse una tabla de concentraciones. Cuando se mezclan 10.0 mL de ácido con 10.0 mL de base, cada uno diluye al otro en un factor de dos. Por lo tanto, las molaridades iniciales son 0.010 0 M y 0.016 0 M. Puesto que los productos se forman en una relación molar 1:1, puede escribirse

	NH_4^+	+ $(CH_3)_3N$	$\rightleftharpoons NH_3$	+ $(CH_3)_3NH^+$
Concentración inicial (M):	0.010 0	0.016 0	—	—
Concentración final (M):	0.010 0 − x	0.016 0 − x	x	x

Introduciendo estos valores en la expresión del equilibrio de la Reacción 12-34, se tiene:

$$\frac{x^2}{(0.010\,0 - x)(0.016\,0 - x)} = 3.60 \quad \Rightarrow \quad x = 0.007\,88 \qquad (12\text{-}35)$$

Este valor de x indica que la concentración de cada especie es

$$[NH_4^+] = 0.002\,12 \text{ M} \qquad [(CH_3)_3N] = 0.008\,12$$

$$[NH_3] = 0.007\,88 \text{ M} \qquad [(CH_3)_3NH^+] = 0.007\,88$$

¡Ahora se tienen dos tampones!

El pH puede calcularse considerando cualquiera de los dos sistemas tampón presentes:

Se tienen dos sistemas tampón:

1. NH_4^+/NH_3
2. $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$

$$pH = pK_a \text{ (para } NH_4^+) + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$= 9.244 + \log\frac{0.007\,88}{0.002\,12} = 9.81 \qquad (12\text{-}36)$$

$$pH = pK_a \text{ (para } (CH_3)_3\,NH^+) + \log\frac{[(CH_3)_3N]}{[(CH_3)_3NH^+]}$$

$$= 9.800 + \log\frac{0.008\,12}{0.007\,88} = 9.81 \qquad (12\text{-}37)$$

Si el valor de x se calculó correctamente con la ecuación 12-35, entonces las ecuaciones 12-36 y 12-37 deben producir el mismo pH.

Tercer Caso: Mezcla Equimolar de HA y HB

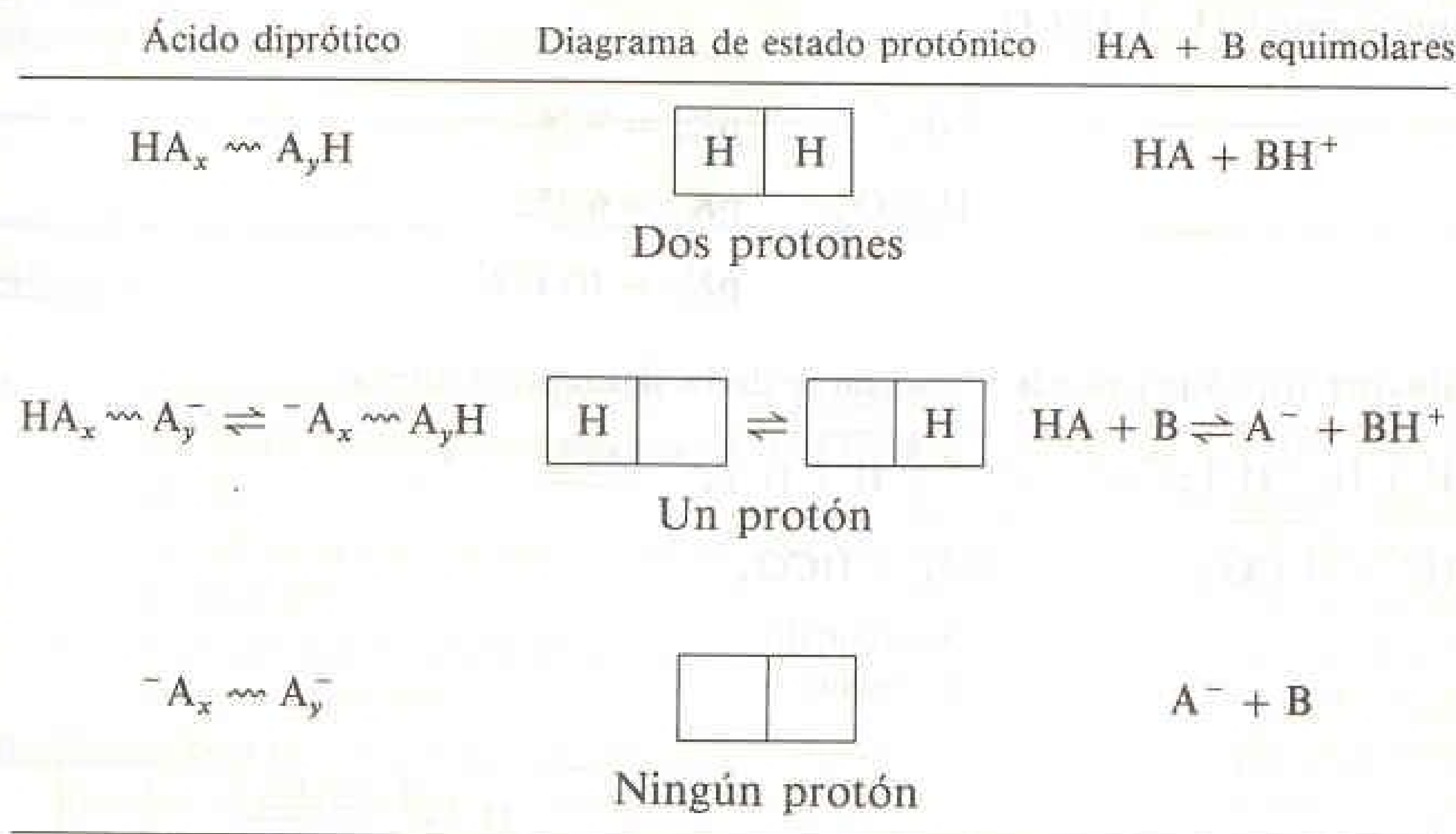
Antes de tratar este caso, examinemos de nuevo un ácido diprótico, que tiene tres formas: H_2A, con dos protones; HA^-, con un protón, y A^{2-}, sin protones. El anfolito HA^- puede ceder *o* aceptar un protón. Este comportamiento conduce a la ecuación

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2\text{F} + K_1K_w}{K_1 + \text{F}}} \qquad (10\text{-}92)$$

que describe una solución de HA^- puro.

Pero una mezcla equimolar de HA y B es muy parecida al anfolito de un sistema diprótico. Representando al ácido diprótico en la forma $HA_x \sim A_yH$, donde A_x

y A_y están mutuamente unidos (esto es, forman parte de la misma molécula), los tres estados de cada sistema pueden representarse como sigue:



Ácido diprótico	Diagrama de estado protónico	HA + B equimolares
$HA_x \sim A_yH$	[H | H] Dos protones	$HA + BH^+$
$HA_x \sim A_y^- \rightleftharpoons {}^-A_x \sim A_yH$	[H |] $\rightleftharpoons$ [| H] Un protón	$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$
${}^-A_x \sim A_y^-$	[|] Ningún protón	$A^- + B$

La analogía entre el anfolito de un ácido diprótico y una mezcla equimolar de HA + B sugiere que el pH de una mezcla HA + B podría calcularse con la ecuación

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2\mathrm{F} + K_1K_w}{K_1 + \mathrm{F}}} \qquad (12\text{-}38)$$

Una mezcla equimolar de HA y B se comporta como el anfolito de un ácido diprótico imaginario HA ~ BH^+.

donde $K_1 = K_a$ para el más fuerte de los dos ácidos HA y BH^+
$K_2 = K_a$ para el más débil de los dos ácidos HA y BH^+
F = concentración formal de HA o B (se trata de una mezcla equimolar)

Con esto presente, considérese una solución que se prepara mezclando 100 mL de ácido cloroacético 0.050 0 M con 100 mL de metilamina 0.050 0 M (ecuación 12-33). Esta es una mezcla equimolar de HA y B y debe comportarse *de la misma manera que el anfolito de un ácido diprótico.* Los valores de K_a para los dos ácidos son

$$K_a \text{ del } ClCH_2CO_2H = 1.36 \times 10^{-3}$$
$$K \text{ del } CH_3NH_3^+ = 2.3 \times 10^{-11}$$

Si se designa K_1 al valor más grande y K_2 al más pequeño, puede escribirse

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(1.36 \times 10^{-3})(2.3 \times 10^{-11})(0.025\,0) + (1.36 \times 10^{-3})(1.0 \times 10^{-14})}{1.36 \times 10^{-3} + 0.025\,0}}$$

$$= 1.74 \times 10^{-7}\ \mathrm{M} \;\Rightarrow\; \mathrm{pH} = 6.76 \qquad (12\text{-}39)$$

Se utiliza F = 0.025 0 M puesto que cada solución fue diluida por la otra al momento de la mezcla.

Para resumir, la mezcla equimolar de un ácido débil y una base débil se comporta como el anfolito de un ácido poliprótico. *El pH de la mezcla equimolar debe ser muy próximo a la semisuma de las* $\mathrm{p}K_a$ *de HA y* BH^+.

Como verificación, ½($\mathrm{p}K_1$ + $\mathrm{p}K_2$) = ½(2.865 + 10.64) = 6.75.

EJEMPLO: Analogía con un Sistema Triprótico

Hallar el pH del bicarbonato de amonio 0.10 M.

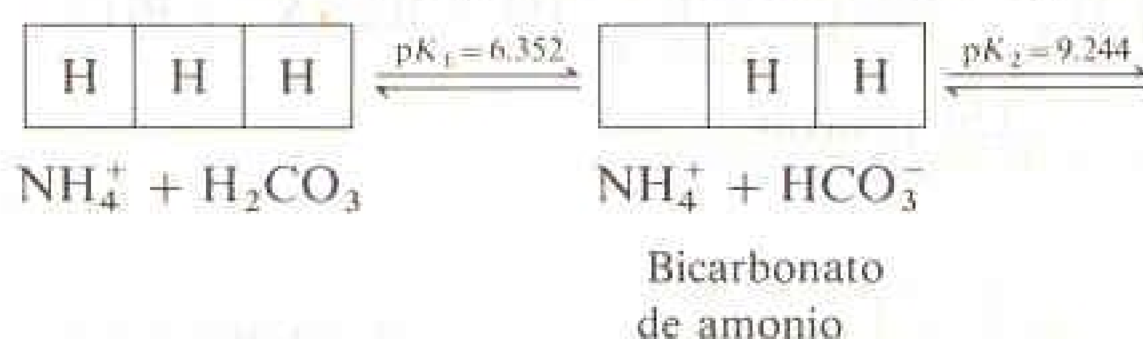
El bicarbonato de amonio puede considerarse el primer anfolito de un sistema *triprótico* constituido por NH_4^+ y H_2CO_3:

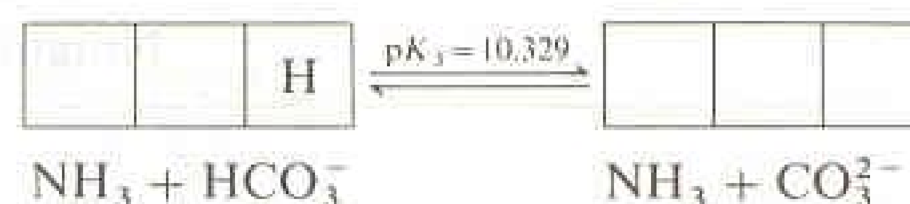
NH_4^+: $pK_a = 9.244$

H_2CO_3: $pK_1 = 6.352$

$pK_2 = 10.329$

Este sistema triprótico puede visualizarse de la siguiente manera:





Dado que el bicarbonato de amonio se encuentra "enmarcado" por pK_1 y pK_2,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(10^{-6.352})(10^{-9.244})(0.10) + (10^{-6.352})(K_w)}{10^{-6.352} + 0.10}}$$

$$= 1.59 \times 10^{-8}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 7.80$$

El pH es la semisuma de pK_1 (6.352) y pK_2 (9.244) del sistema triprótico imaginario.

Resumen

La especie predominante de un sistema monoprótico o poliprótico se determina comparando el pH con los diferentes valores de pK_a. Cuando pH $< pK_1$, la especie totalmente protonada es la que predomina. Cuando $pK_1 <$ pH $< pK_2$, la forma $H_{n-1}A^-$ es la que predomina y para cada valor sucesivo de pK la especie desprotonada que sigue pasa a ser la predominante. Por último, para valores de pH mayores que la pK más grande, la especie totalmente básica (A^{n}) es la que predomina. La composición fraccionaria de una solución se expresa mediante α, definida por las ecuaciones 12-9 y 12-10 para un sistema monoprótico y las ecuaciones 12-19 a 12-21 para un sistema diprótico.

El punto isoeléctrico de una especie poliprótica es el pH al que su carga neta es nula. Para un aminoácido diprótico cuya forma anfiprótica es neutra, el pH isoeléctrico se obtiene con pH $= \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. El punto isoiónico de una especie poliprótica es el pH de la solución que sólo contiene los iones derivados de la especie poliprótica y del agua.

La reacción de un ácido débil con una base débil puede expresarse $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$, y la constante de equilibrio se expresa como K_aK_b/K_w. Estas reacciones pueden clasificarse en tres categorías:

1. Cuando la constante de equilibrio es grande, la reacción es completa o "cuantitativa" y puede tratarse como la titulación entre especies fuerte y débil.
2. Cuando la constante de equilibrio no es grande, se requiere plantear y resolver un problema de equilibrio para encontrar la composición de la solución. Conociendo la composición, es posible utilizar cualquiera de las dos ecuaciones de Henderson-Hasselbalch para hallar el pH. Las dos ecuaciones se cumplen simultáneamente.
3. Una mezcla equimolar de un ácido débil y una base débil puede tratarse como el anfolito de un sistema poliprótico, independientemente de la magnitud de la constante de equilibrio.

Terminología

diálisis (*dialysis*)
electroforesis (*isoelectric focusing*)
punto isoeléctrico (*isoelectric point*)
punto isoiónico (*isoionic point*)

Ejercicios

12-A. (a) Represente la estructura de la forma predominante del 1,3-dihidroxibenceno a pH 9.00 y pH 11.00.
(b) ¿Cuál es la especie que sigue en abundancia a cada pH?
(c) Calcule el porcentaje de la especie que predomina a cada pH.

12-B. Represente las estructuras de las formas del ácido glutámico y la tirosina que predominan a pH 9.0 y pH 10.0. ¿Cuál es la especie que sigue en abundancia?

12-C. Calcule el pH isoiónico de la lisina 0.010 0 M.

12-D. La lisina neutra puede representarse como HL. Las otras formas de la lisina son H_3L^{2+}, H_2L^+ y L^-. El punto isoeléctrico es el pH al cual la carga *promedio* de la lisina es nula. Así, en el punto isoeléctrico $2[H_3L^{2+}] + [H_2L^+] = [L^-]$. Utilice esta relación para calcular el pH isoeléctrico de la lisina.

12-E. La solución A contiene HF 0.050 0 M. La solución B contiene amoniaco 0.050 0 M.
(a) Halle el pH de una solución constituida por 20.0 mL de A y 14.0 mL de B.
(b) Halle el pH de una solución constituida por 20.0 mL de B y 14.0 mL de A.

12-F. Calcule el pH de una solución 0.100 M de
(a) formiato de tetraetilamonio
(b) formiato de trietilamonio

12-G. ¿Cuál es el pH cuando se tratan 25.0 mL de tirosina 0.010 M con 25.0 mL de amoniaco 0.009 0 M?

12-H. ¿Qué solución tendrá el pH más alto?
(a) ftalato ácido de potasio 0.010 M
(b) malonato monosódico 0.025 M
(c) glicina 0.030 M
(d) $(NH_4)(HCO_3)$ 0.016 M
(e) K_2HPO_4 0.013 M

12-I. Cierto indicador ácido-base presenta tres formas coloreadas:

H_2In	HIn^-	In^{2-}
$\lambda_{máx} = 520$ nm	$\lambda_{máx} = 435$ nm	$\lambda_{máx} = 572$ nm
$\varepsilon_{520} = 5.00 \times 10^4$	$\varepsilon_{435} = 1.80 \times 10^4$	$\varepsilon_{572} = 4.97 \times 10^4$
Rojo	Amarillo	Rojo
$\varepsilon_{435} = 1.67 \times 10^4$	$\varepsilon_{520} = 2.13 \times 10^3$	$\varepsilon_{520} = 2.50 \times 10^4$
$\varepsilon_{572} = 2.03 \times 10^4$	$\varepsilon_{572} = 2.00 \times 10^2$	$\varepsilon_{435} = 1.15 \times 10^4$

Un volumen de 10.0 mL de una solución 5.00×10^{-4} M de indicador se mezcla con 90.0 mL de un tampón de fosfato 0.1 M (pH 7.50). Calcule la absorbancia de esta solución a 435 nm en una celda de 1.00 cm.†

† En este problema se hace uso de la ley de Beer, la cual puede consultarse en las Secs. 19-1 y 19-2.

Problemas

A12-1. El ácido HA tiene $pK_a = 7.00$.
(a) ¿Cuál es la especie predominante a pH 6.00, HA o A^-?
(b) ¿Qué especie predomina a pH 8.00?
(c) ¿Cuál es el valor del cociente $[A^-]/[HA]$ a pH 7.00? ¿a pH 6.00?

A12-2. El ácido diprótico H_2A tiene $pK_1 = 4.00$ y $pK_2 = 8.00$.
(a) ¿A qué pH se tiene $[H_2A] = [HA^-]$?
(b) ¿A qué pH se tiene $[HA^-] = [A^{2-}]$?
(c) ¿Cuál es la especie predominante a pH 2.00: H_2A, HA^- o A^{2-}?
(d) ¿Cuál es la especie predominante a pH 6.00?
(e) ¿Cuál es la especie predominante a pH 10.00?

A12-3. Una base B tiene $pK_b = 5.00$.
(a) ¿Cuál es el valor de pK_a para el ácido HB^+?
(b) ¿A qué pH se tiene $[BH^+] = [B]$?
(c) ¿Cuál es la especie predominante a pH 7.00: B o BH^+?

(d) ¿Qué valor tiene el cociente $[B]/[BH^+]$ a pH 12.00?

A12-4. Un ácido HA tiene $pK_a = 4.00$. Halle las fracciones de las formas HA y A^- a pH 5.00 utilizando las ecuaciones 12-9 y 12-10. ¿Concuerda este resultado con lo que se espera para el cociente $[A^-]/[HA]$ a pH 5.00?

A12-5. La base diprótica B tiene $pK_{b1} = 4.00$ y $pK_{b2} = 6.00$. Halle la fracción en la forma BH_2^{2+} a pH 7.00 utilizando la ecuación 12-19. Observe que en ésta, K_1 y K_2 son constantes de disociación ácida para BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ y $K_2 = K_w/K_{b1}$).

A12-6. Diga qué resulta incorrecto en el enunciado siguiente: En su punto isoeléctrico, la carga de todas las moléculas de una proteína es nula.

A12-7. El ácido HA tiene $pK_a = 5.00$, y la base B tiene $pK_b = 5.00$.

(a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$.

(b) ¿Cuál es el pH cuando 0.100 mol de HA y 0.050 mol de B se mezclan para formar 1.00 L de solución?

A12-8. Conteste las mismas preguntas del Problema A12-7 cuando $pK_b = 9.00$.

A12-9. Se prepara una mezcla de 0.100 mol de HA ($pK_a = 5.00$) y 0.100 mol de B ($pK_b = 10.00$) para tener 1.00 L de solución acuosa.

(a) ¿Cuál de los dos ácidos, HA o BH^+, es más fuerte?

(b) Halle el pH empleando la ecuación 12-38.

12-10. Calcule el pH isoiónico y el isoeléctrico de la treonina 0.010 M.

12-11. Represente la estructura de la forma predominante del fosfato-5-piridoxal a pH 7.00.

12-12. ¿Qué fracción de ditiol-1,2-etano se encuentra en cada una de sus formas (H_2A, HA^- y A^-) a pH 8.00? ¿a pH 10.00?

12-13. Calcule α_0, α_1 y α_2 para el ácido *cis*-butanodioico a pH 1.00, 1.91, 6.00, 6.33 y 10.00.

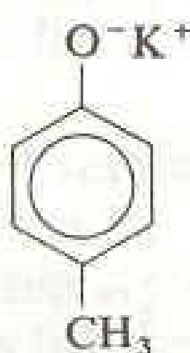
12-14. (a) Deduzca ecuaciones para α_0, α_1 y α_2 para un sistema triprótico.

(b) Calcule los valores de estas fracciones para el ácido fosfórico a pH 7.00.

12-15. (a) Escriba las reacciones ácido-base que ocurren cuando se mezcla bromuro de piridinio con 4-metilfenolato de potasio.

(b) Calcule la constante de equilibrio para esta reacción.

4-Metilfenol



4-Metilfenolato de potasio

Bromuro de piridinio

Piridina

12-16. Calcule el pH que resulta al mezclar 20.0 mL de bromuro de piridinio 0.010 0 M con 23.0 mL de 4-metilfenolato de potasio 0.010 0 M. (Véanse las estructuras en el Problema 12-15.)

12-17. Halle el pH de una solución que se prepara mezclando 212 mL de ácido acético 0.200 M con 325 mL de benzoato de sodio 0.050 0 M.

12-18. Calcule el pH de una solución que se prepara mezclando 50.0 mL de ácido acético 0.100 M con 50.0 mL de benzoato de sodio 0.100 M.

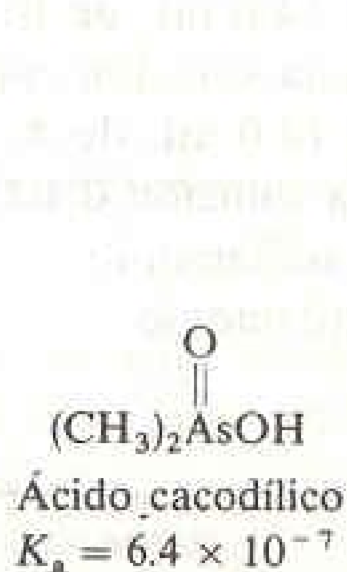
12-19. Se titula ácido butanoico 0.100 M con etilamina 0.100 M. Calcule el pH cuando $V_b = ½ V_e$.

12-20. Se titula ácido butanoico 0.100 M con aminobenceno 0.100 M. Calcule el pH cuando $V_b = ½ V_e$.

12-21. ¿Cuál es el pH de butanoato de etilamonio 0.100 M, $(CH_3CH_2NH_3^+)(CH_3CH_2CH_2CO_2^-)$?

12-22. ¿Cuál es el pH del bisulfito de piridinio 0.050 0 M, $C_5H_5NH^+HSO_3^-$

12-23. Se prepara una solución mezclando 10.0 mL de ácido cacodílico 0.100 M con 10.0 mL de NaOH 0.080 0 M. A esta solución se añade 1.00 mL de morfina 1.27×10^{-6} M. Designe a la morfina B y calcule la fracción de morfina presente en la forma BH^+.



Ácido cacodílico
$K_a = 6.4 \times 10^{-7}$

Morfina
$K_b = 7.4 \times 10^{-7}$

12-24. Calcule el pH de una solución 0.100 M de (a) bicarbonato de sodio (b) acetato de amonio

12-25. ¿Cuál es el pH de una solución que se prepara mezclando 0.050 0 mol de ácido aspártico, 0.030 0 mol de LiOH y 0.030 0 mol de H_2SO_4 en un volumen total de 1.00 L?

12-26. ¿Cuál es la carga de la forma del ácido cítrico que predomina a pH 5.00?

12-27. ¿Cuál es el pH de la azida de amonio 0.060 M? (La azida es el anión N_3^- derivado del ácido hidrazoico, HN_3.)

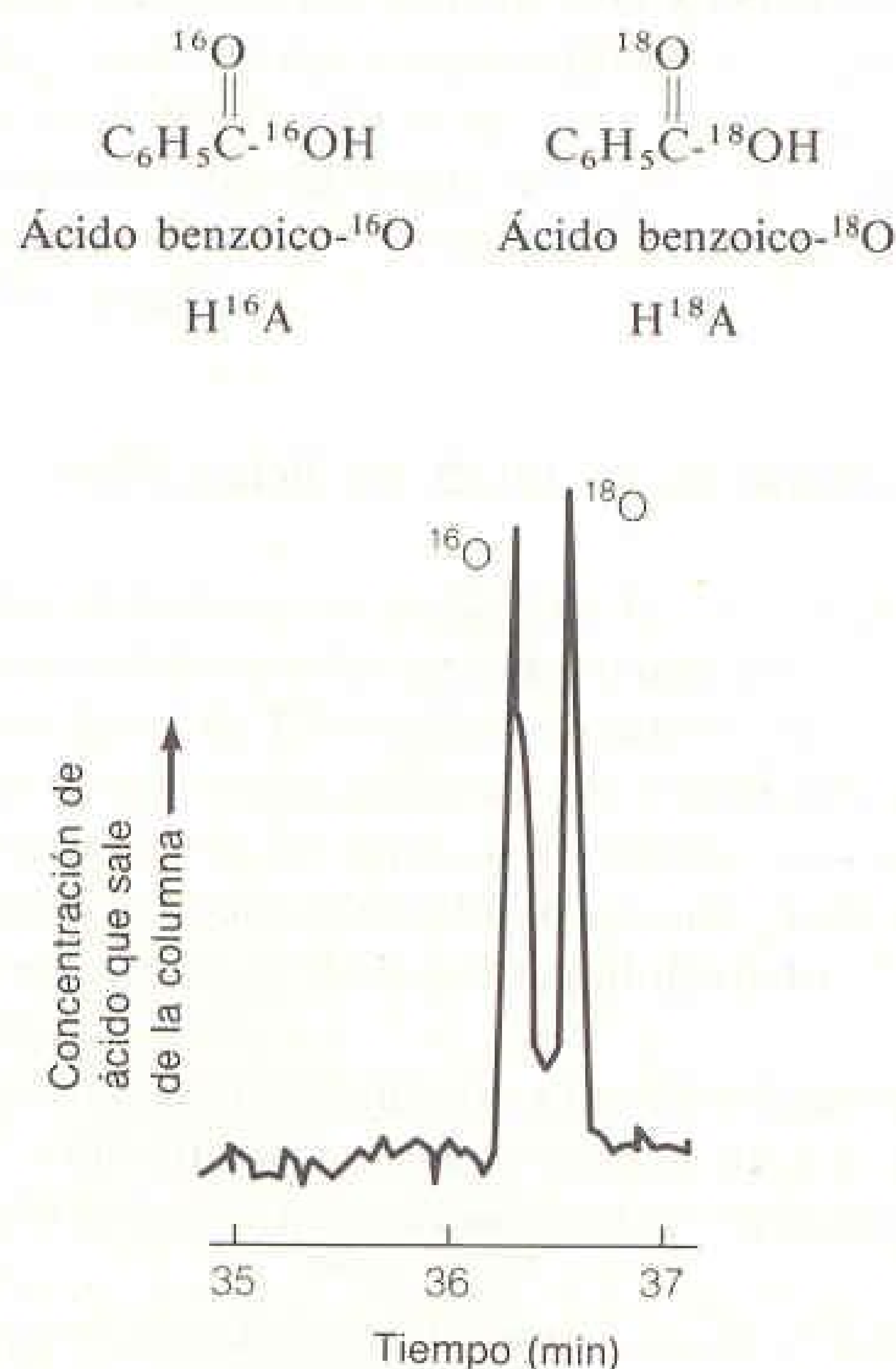
12-28. La base Na^+A^-, cuyo anión es diprótico, se titula con HCl para obtener la curva inferior de la Fig.

12-5. ¿Es el punto H (el primer punto de equivalencia) el punto isoeléctrico o el punto isoiónico?

12-29. En la Fig. 11-1 se presenta la curva de titulación para una enzima. En su punto isoiónico, ¿tiene la molécula carga positiva, negativa o neutra? Explique.

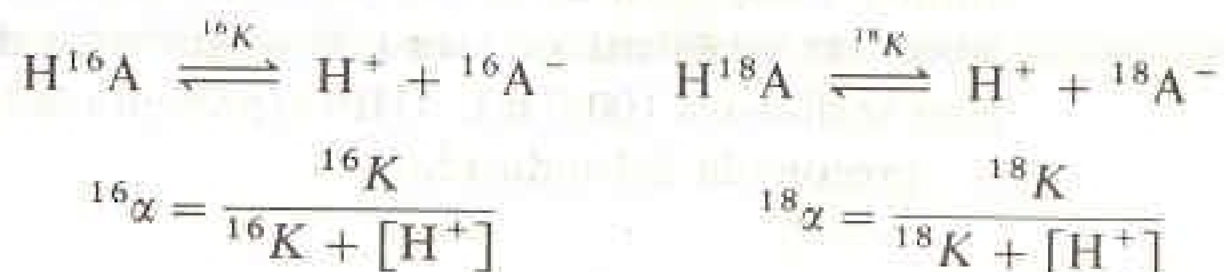
12-30. *Separación por electroforesis de zona en columna capilar.* Mediante la *electroforesis* es posible separar moléculas cargadas basándose en su capacidad de emigrar en un campo eléctrico. Así, el ácido benzoico que contiene oxígeno ordinario (^{16}O) puede separarse del que contiene oxígeno pesado (^{18}O) por medio de electroforesis a un pH adecuado, en virtud de que ambas formas del ácido benzoico tienen constantes de disociación ligeramente distintas.

$C_6H_5C(=^{16}O)\text{-}^{16}OH$	$C_6H_5C(=^{18}O)\text{-}^{18}OH$
Ácido benzoico-^{16}O	Ácido benzoico-^{18}O
$H^{16}A$	$H^{18}A$



Separación de las dos formas isotópicas del ácido benzoico al salilr de la columna capilar de electroforesis. Tomado de S. Terebe, T. Yashima, N. Tanaka y M. Araki, *Anal. Chem.*, **60**, 1673 (1988).

La mezcla de ácidos isotópicos se aplica a un extremo de un tubo de sílice fundido, de 50 μm de diámetro por 75 cm de largo, lleno de una solución tampón. El aplicar un campo eléctrico de 40 kV hace que el soluto cargado negativamente emigre del extremo de aplicación en el tubo al polo positivo del campo eléctrico, en el otro extremo del tubo. En el caso de los ácidos isotópicos, la diferencia de movilidad se debe a que hay una fracción distinta de cada ácido en la forma aniónica, A^-. Si se llama α a esta fracción, podemos escribir



$$H^{16}A \overset{^{16}K}{\rightleftharpoons} H^+ + {}^{16}A^- \qquad H^{18}A \overset{^{18}K}{\rightleftharpoons} H^+ + {}^{18}A^-$$

$$^{16}\alpha = \frac{^{16}K}{^{16}K + [H^+]} \qquad {}^{18}\alpha = \frac{^{18}K}{^{18}K + [H^+]}$$

donde K es la constante de equilibrio. Cuanto mayor sea la fracción de ácido en la forma A^-, tanto más rápido emigrará en el campo eléctrico. Puede demostrarse que para la electroforesis, la máxima separación ocurrirá cuando $\Delta\alpha/\sqrt{\bar{\alpha}}$ sea máxima. En esta expresión, $\Delta\alpha = {}^{16}\alpha - {}^{18}\alpha$ y $\bar{\alpha}$ es la fracción de disociación promedio ($= \frac{1}{2}[^{16}\alpha + {}^{18}\alpha]$).

(a) Denotemos por $R = {}^{16}K/{}^{18}K$ el cociente de constantes de disociación. En general, R será cercano a la unidad. Para el ácido benzoico, $R = 1.020$. Abreviemos ^{16}K como K y expresemos $^{18}K = K/R$. Deduzca una expresión para $\Delta\alpha/\sqrt{\bar{\alpha}}$ en términos de K, $[H^+]$ y R. Dado que ambas constantes de equilibrio son aproximadamente iguales (R es cercano a la unidad), iguale $\bar{\alpha}$ a $^{16}\alpha$ en su expresión.

(b) Halle el valor máximo de $\Delta\alpha/\sqrt{\bar{\alpha}}$ derivando con respecto a $[H^+]$ e igualando a cero. Demuestre que la máxima diferencia de movilidad de los ácidos isotópicos ocurre cuando

$$[H^+] = \frac{K + K\sqrt{1 + 8R}}{2R}$$

(c) Demuestre que para $R \approx 1$, la expresión anterior se simplifica a $[H^+] = 2K$, o bien $pH = pK - 0.30$. Esto es, la máxima separación electroforética debe ocurrir cuando el tampón en la columna tiene $pH = pK - 0.30$, independientemente del valor exacto de R.

12-31. Considere la titulación de 50.0 mL de ácido aspártico 0.050 M con amoniaco 0.100 M.

(a) Escriba la secuencia de las reacciones de titulación, incluyendo las estructuras de los reactivos y de los productos.

(b) Calcule el pH después de haber agregado 37.5 mL de base.

(c) En el primer punto de equivalencia se tiene pH = 6.61, y la curva de titulación es lo suficientemente inclinada para utilizar un indicador de punto final. Se dispone de verde de bromocresol, rojo de clorofenol, tornasol, rojo de cresol y azul de timol. ¿Cuál de estos indicado-

res conviene utilizar y qué cambio de color debe observarse?

12-32. Una solución que contiene ácido acético, ácido oxálico, amoniaco y piridina tiene pH de 9.00. ¿Qué fracción del amoniaco no está protonada?

12-33. Se prepara una solución mezclando 25.00 mL de anilina 0.080 0 M, 25.00 mL de ácido sulfanílico 0.060 0 M y 1.00 mL de HIn 1.25×10^{-4} M, y después se diluye a 100.0 mL. (HIn representa la forma protonada del indicador.)

$pK_a = 4.601$

Ion anilinio

$pK_a = 3.232$

Ácido sulfanílico

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

$\varepsilon_{325} = 2.45 \times 10^4$ $\quad \varepsilon_{325} = 4.39 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$

$\varepsilon_{550} = 2.26 \times 10^4$ $\quad \varepsilon_{550} = 1.53 \times 10^4$

La absorbancia medida a 550 nm en una celda de *5.00 cm es* de 0.110. Halle pK_a para el HIn.[†]

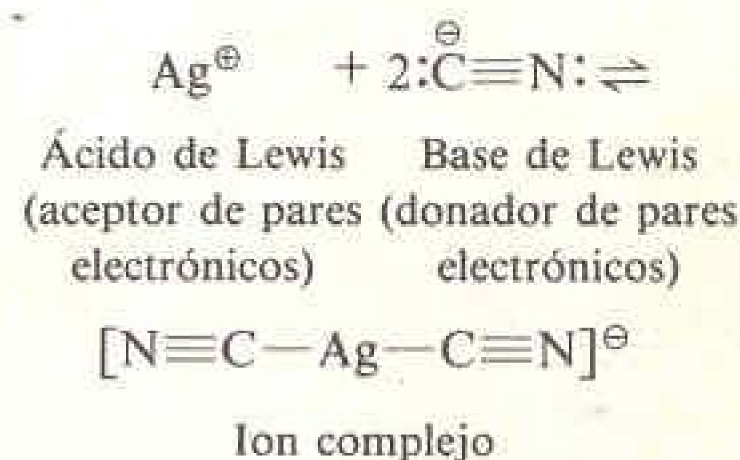
† Este problema es una aplicación de la ley de Beer, que se trata en las Seccs. 19-1 y 19-2.

J.S.Q.C

13 Titulaciones con EDTA

http://avibert.blogspot.com

Cualquier reacción química que ocurra con rapidez, cuya estequiometría esté bien definida y cuya constante de equilibrio sea grande es potencialmente utilizable para realizar titulaciones. Ya se ha visto aquí cómo las reacciones de precipitación y las reacciones ácido-base satisfacen estos requisitos. En el presente capítulo se estudia la manera en que la formación de complejos con iones metálicos puede utilizarse para fines analíticos.

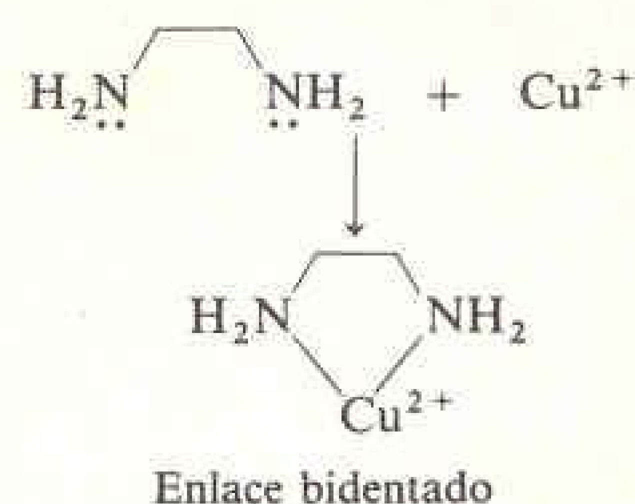


Ion complejo

13-1 COMPLEJOS DE QUELATOS METÁLICOS

Los iones metálicos son ácidos de Lewis, puesto que pueden compartir pares de electrones cedidos por los ligandos o ligantes, los cuales en consecuencia se comportan como **bases de Lewis**. El ion cianuro se considera un ligando **monodentado**, en virtud de que se une al ion metálico mediante un solo átomo (el átomo de carbono). La mayoría de los iones de los metales de transición son susceptibles de recibir seis átomos ligandos. Cuando un ligando puede unirse a un ion metálico mediante más de un átomo, se dice que es **polidentado**. También se llama **ligando quelante** o agente quelante.

Un ligando quelante simple es la etilendiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$, también llamada 1,2-diaminoetano), cuya unión a un ion metálico se muestra al margen. Se dice que la etilendiamina es *bidentada* porque se une al metal a través de dos átomos ligandos.



Enlace bidentado

Un importante ligando *tetradentado* es el trifosfato de adenosina (ATP), que se une a iones metálicos divalentes (como Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} y Ni^{2+}) en cuatro de los seis centros de coordinación de éstos (Fig. 13-1). Los centros quinto y sexto son ocupados por moléculas de agua. La forma biológicamente activa del ATP suele ser el complejo con Mg^{2+}.

Si bien el ATP forma algunos complejos metálicos estables, no puede utilizarse para fines analíticos debido a su alto precio y su fácil descomposición. Los ácidos aminocarboxílicos que se presentan en la Fig. 13-2 son algunos de los agentes quelantes más comunes para las titulaciones basadas en la formación de complejos. Los átomos de nitrógeno, y los de oxígeno de los grupos carboxílicos, son ligandos potenciales de estas moléculas (Fig. 13-3). Cuando estos átomos se unen a un ion metálico, los átomos ligandos pierden sus protones. Con mucho, el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) es el agente quelante más utilizado en las titulaciones.

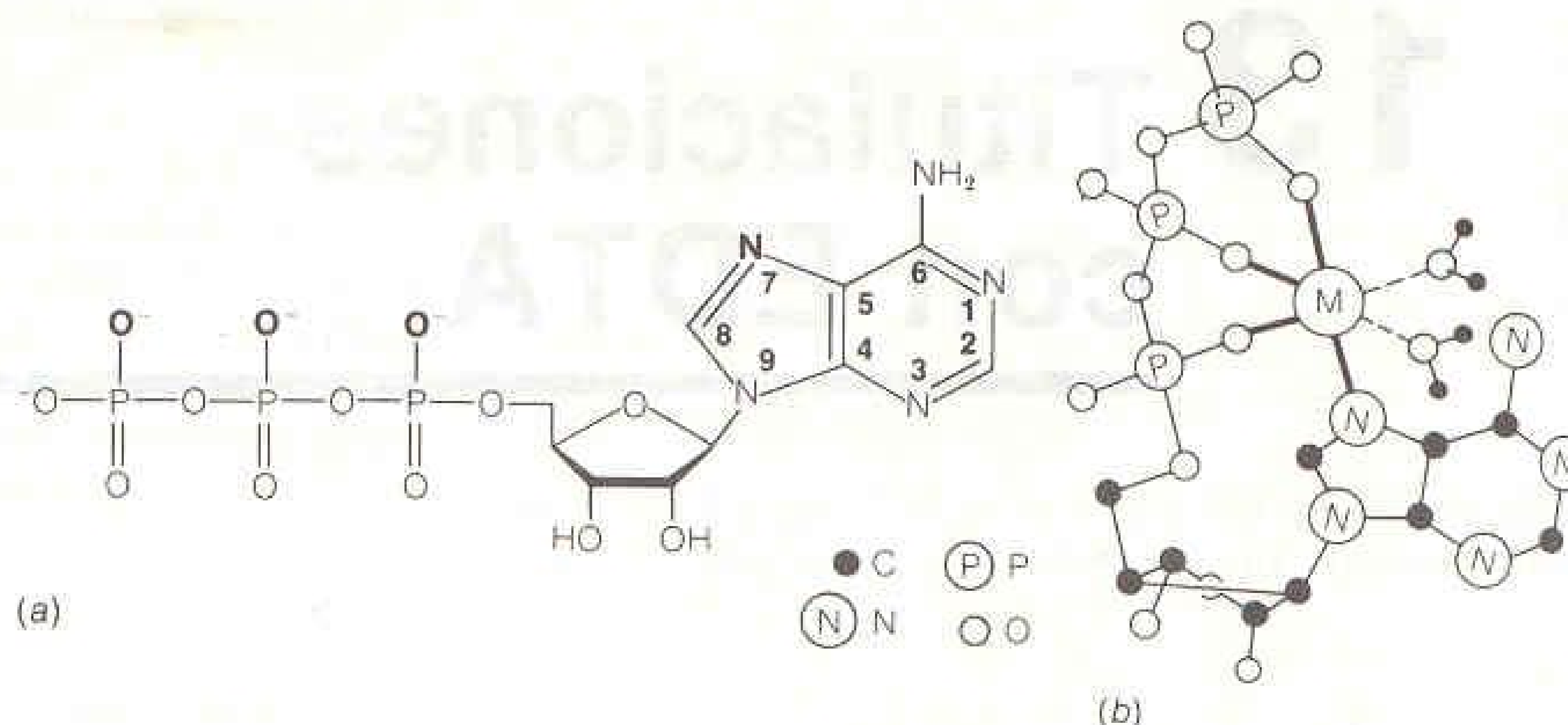


Figura 13-1

(a) Estructura del trifosfato de adenosina (ATP), con los átomos ligandos en **negrillas**. (b) Estructura probable de un complejo metal-ATP. Existe controversia respecto a si el N_7 se encuentra unido directamente al metal o si una molécula de agua forma un enlace de hidrógeno entre el N_7 y el ion metálico.

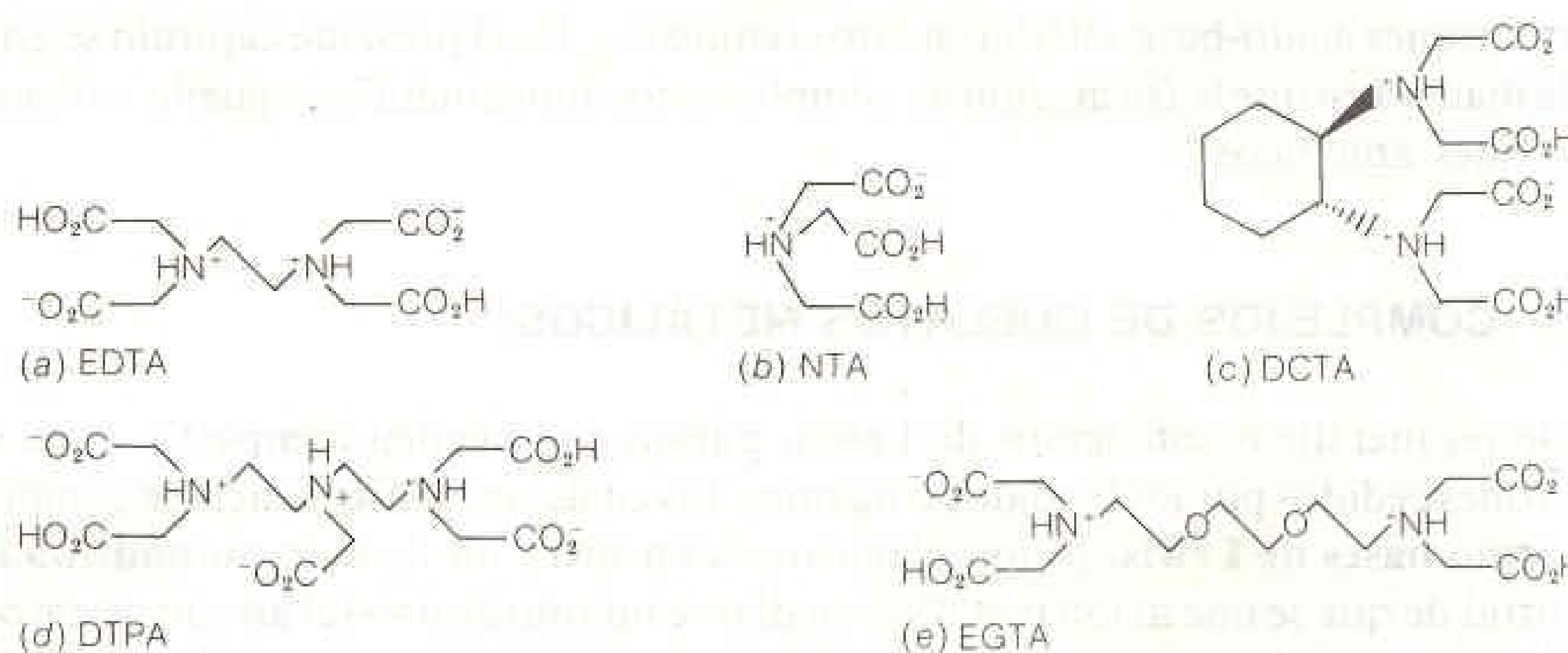


Figura 13-2

Estructuras de algunos agentes quelantes con utilidad analítica. (a) Ácido etilendiaminotetracético (también llamado ácido etilendinitrilotetracético). (b) Ácido nitrilotriacético. (c) Ácido *trans*-1,2-diaminociclohexanotetracético. (d) Ácido dietilentriaminopentacético. (e) Ácido bis-(aminoetil)glicoléter-*N,N,N',N'*-tetracético.

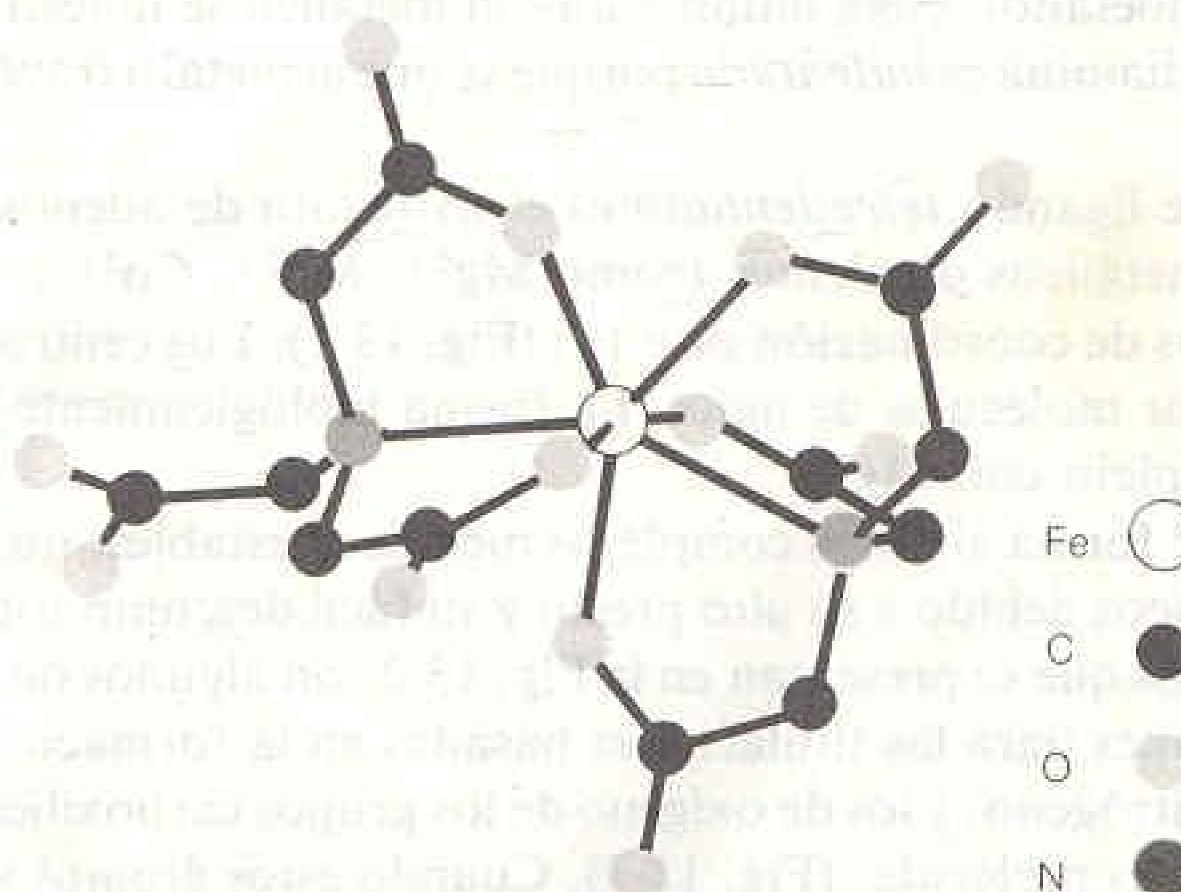
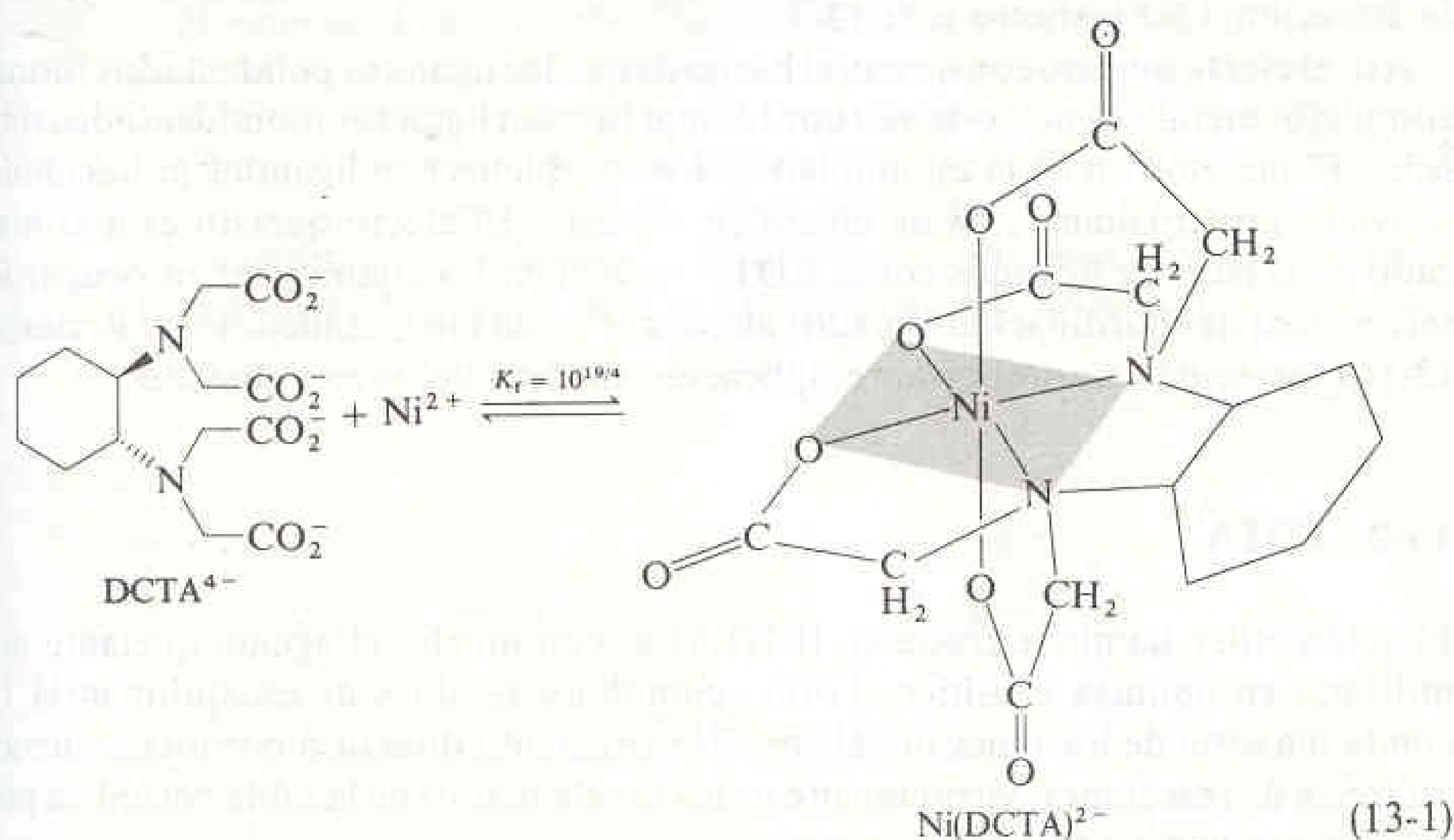


Figura 13-3

Estructura del $Fe(NTA)_2^{3-}$ en la sal $Na_3[Fe(NTA)_2] \cdot 5H_2O$. Obsérvese que un ligando se une al Fe mediante tres átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno. El otro ligando implica dos átomos de oxígeno y uno de nitrógeno. Su tercer grupo carboxilo no está coordinado. El átomo de hierro está heptacoordinado. [W. Clegg, A. K. Powell y M. J. Ware, *Acta Cryst.*, **C40**, 1822 (1984).]

Una reacción que se basa en la formación de un ion complejo se llama **titulación complejométrica** (o complejimétrica). En la Fig. 13-2, los ligandos diferentes del NTA son particularmente útiles puesto que forman complejos 1:1 muy estables con numerosos iones metálicos. La constante de equilibrio para la reacción de un ion metálico con un ligando se denomina **constante de disociación,** K_f, **o constante de estabilidad.** Por ejemplo, la reacción entre el ácido *trans*-1,2-diaminociclohexanotetracético (DCTA) y Ni^{2+} tiene constante de formación de $10^{19.4}$.

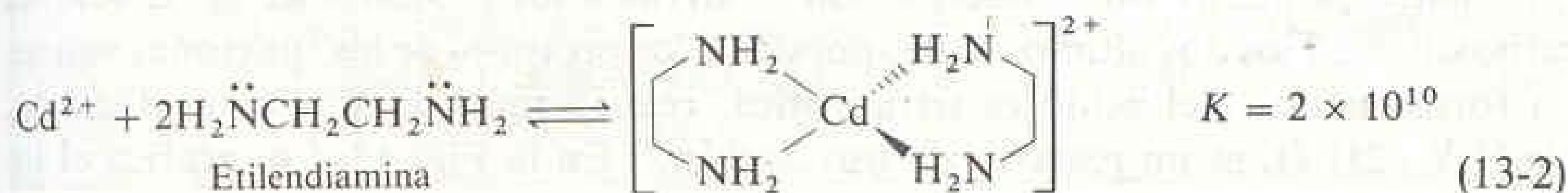


(13-1)

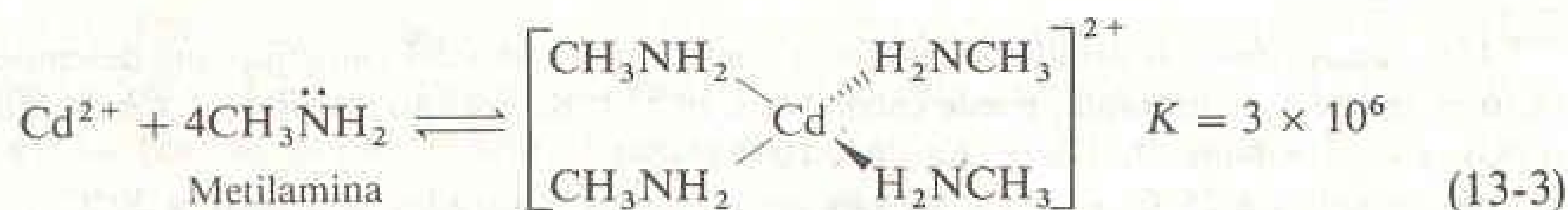
La estequiometría de la reacción entre DCTA y un ion metálico es 1:1, cualquiera que sea la carga del ion. Los únicos iones comunes que no forman complejos estables con los ligandos de la Fig. 13-2 son iones metálicos monovalentes (Li^+, Na^+, K^+, etc.).

Efecto Quelato

Generalmente, los ligandos polidentados forman complejos metálicos más estables que los formados por ligandos monodentados similares. Por ejemplo, la reacción de Cd^{2+} con dos moléculas de etilendiamina es más favorable que la reacción del mismo ion con cuatro moléculas de metilamina:



(13-2)



(13-3)

A pH 12, en presencia de etilendiamina 2 M y metilamina 4 M, el cociente [Cd(etilendiamina)$_2^{2+}$]/[Cd(metilamina)$_4^{2+}$] es igual a 200.

Esto puede entenderse con base en consideraciones termodinámicas. Las dos tendencias que rigen las reacciones químicas son la disminución de la entalpía (ΔH negativo, liberación de calor) y el aumento de la entropía (ΔS positivo, mayor de-

Una reacción es favorecida cuando $\Delta G < 0$.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

La reacción es favorecida cuando ΔH es negativo y ΔS es positivo.

sorden). En las Reacciones 13-2 y 13-3 se forman cuatro enlaces Cd—N y ΔH es aproximadamente el mismo para ambas reacciones.

Sin embargo, la Reacción 13-2 implica la unión de *tres* especies químicas (Cd^{2+} + 2 etilendiamina), mientras que en la Reacción 13-3 intervienen *cinco* especies químicas (Cd^{2+} + 4 metilamina). Con cinco especies se tienen más grados de libertad (y más desorden) que con tres. Si el cambio de entalpía (ΔH) de ambas reacciones es aproximadamente el mismo, el cambio de entropía (ΔS) favorecerá la Reacción 13-2 respecto a la 13-3.

Efecto quelato: Un ligando polidentado forma complejos más estables que un ligando monodentado similar.

Así, el **efecto quelato** consiste en el hecho de que los ligandos polidentados forman complejos metálicos más estables que los que forman ligandos monodentados similares. El incremento en la estabilidad de los complejos con ligandos polidentados proviene principalmente de un efecto entrópico.† El efecto quelato es más marcado en el caso de ligandos como EDTA o DCTA, los cuales pueden ocupar los seis centros de coordinación situados alrededor de un ion metálico. En el Recuadro 13-1 se presenta una importante aplicación médica del efecto quelato.

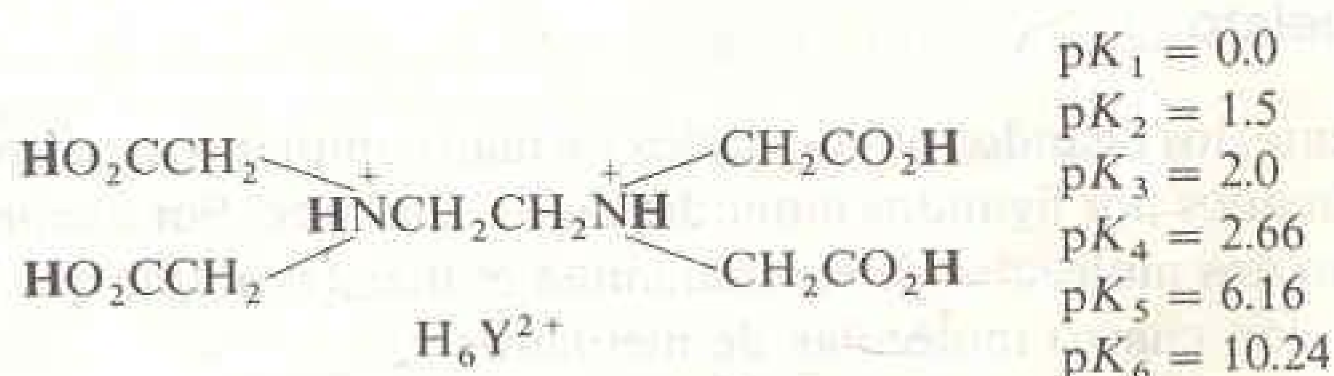
13-2 EDTA

Un mol de EDTA reacciona con *un* mol de ion metálico.

El ácido etilendiaminotetracético (EDTA) es con mucho el agente quelante más utilizado en química analítica. Forma complejos estables de estequiometría 1:1 con la mayoría de los iones metálicos. Por titulación directa o por una secuencia indirecta de reacciones, virtualmente todos los elementos de la tabla periódica pueden determinarse con EDTA.

Propiedades Ácido-Base

El EDTA constituye un sistema hexaprótico que aquí se designará H_6Y^{2+}. Sus propiedades ácido-base se resumen en los siguientes valores de pK_a:‡



$pK_1 = 0.0$
$pK_2 = 1.5$
$pK_3 = 2.0$
$pK_4 = 2.66$
$pK_5 = 6.16$
$pK_6 = 10.24$

Los cuatro primeros valores de pK son relativos a los protones de las funciones carboxílicas, y los dos últimos corresponden a los protones de las funciones amina. La forma neutra del ácido es tetraprótica, con fórmula H_4Y. La sal disódica, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, es un reactivo de uso común.† En la Fig. 13-4 se grafica el lo-

† Una exposición más detallada del efecto quelato, así como del cometido que desempeñan otros factores aparte de la entropía, puede encontrarse en J. J. R. Fraústo da Silva, *J. Chem. Ed.*, **60**, 390 (1983), y C.-S. Chung, *J. Chem. Ed.*, **61**, 1062 (1984).

‡ pK_1 se aplica a 25°C, μ = 1.0 M. Los otros valores mostrados se aplican a 20°C, μ = 0.1 M. [A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (Nueva York: Plenum Press, 1974), pág. 204.]

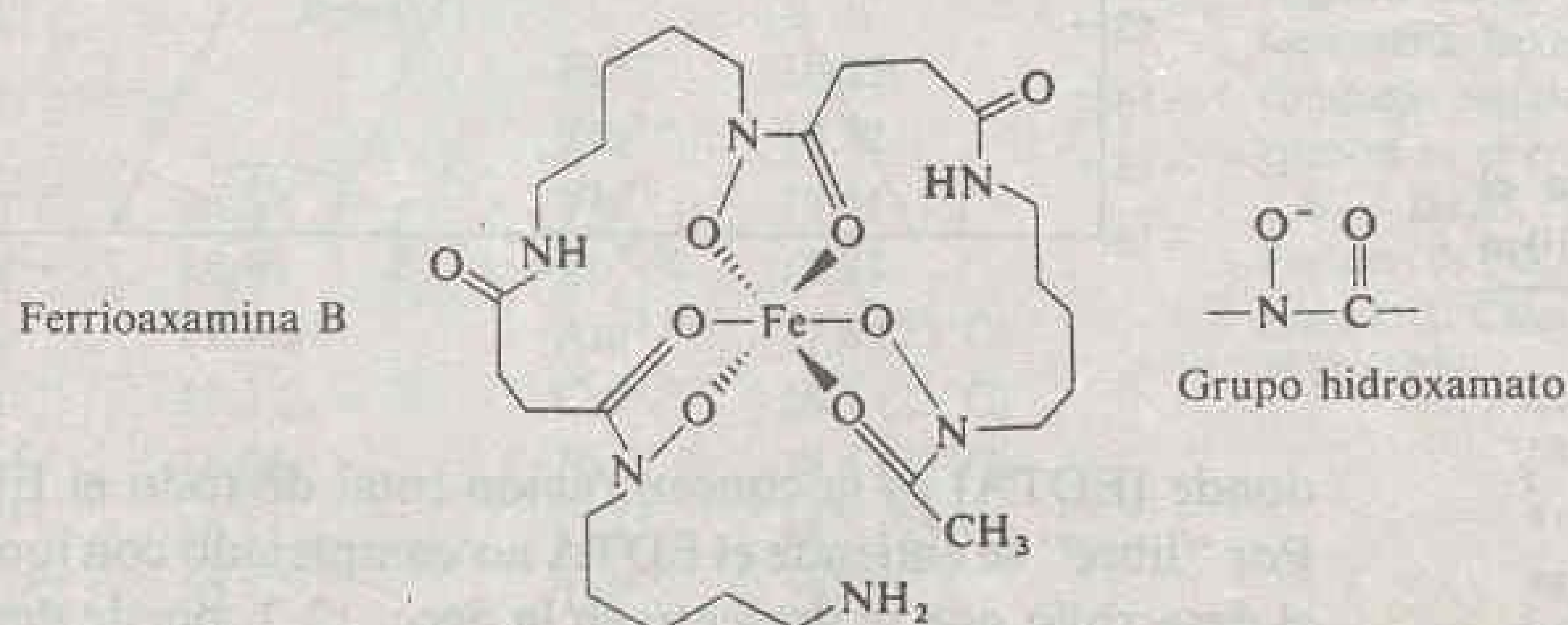
† El H_4Y puede secarse a 140°C durante dos horas y utilizarse como patrón primario. Puede disolverse añadiéndole una solución de NaOH de un recipiente de plástico. No debe utilizarse una solución de NaOH contenida en un recipiente de vidrio, debido a que ésta contiene metales alcalinotérreos lixiviados del vidrio. El reactivo analítico $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ contiene ~ 0.3% de agua en exceso. Puede utilizarse en esta forma, haciendo la corrección apropiada, o bien puede secarse a 80°C hasta tener la composición $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$.

Recuadro 13-1 QUELATOTERAPIA Y TALASEMIA

En el aparato circulatorio del ser humano, el oxígeno es transportado por la hemoglobina, una proteína que contiene hierro. Ésta consiste en dos pares de subunidades designadas α y β. La β-talasemia mayor es una enfermedad genética en la cual las subunidades β de la hemoglobina no son sintetizadas en cantidad suficiente. Los niños afectados por esta enfermedad sólo pueden sobrevivir con frecuentes transfusiones de glóbulos rojos normales.

El problema ligado a este tratamiento estriba en que el paciente acumula entre 4 y 8 g de hierro por año, procedentes de las células transferidas. El cuerpo no dispone de mecanismos para excretar cantidades tan grandes de hierro, por lo que este elemento se acumula en todos los tejidos. La mayoría de las víctimas de la talasemia mueren a una edad cercana a los 20 años por el efecto tóxico del exceso de hierro.

Para ayudar al organismo a eliminar el exceso de hierro, se aplica una terapia intensiva con quelatos. El medicamento más eficaz es con mucho el agente quelante *desferrioxamina B*, que se aísla de bacterias. La estructura del complejo con hierro (ferrioxamina B) se presenta a continuación.



El ligando contiene tres grupos hidroxamato, los cuales ocupan los seis sitios de coordinación del ion férrico. La constante de formación de la ferrioxamina B es de $10^{30.6}$.

Utilizada simultáneamente con ácido ascórbico —vitamina C, la cual es un agente que reduce Fe(III) a la especie Fe(II), más soluble—, la desferrioxamina permite eliminar varios gramos de hierro por año del cuerpo de un paciente con exceso de este elemento. El complejo con ferrioxamina se excreta en la orina.

Una década de pruebas clínicas ha demostrado que la desferrioxamina reduce la incidencia de afecciones cardiacas y hepáticas en pacientes talasémicos, y mantiene un balance de hierro más o menos correcto.[†] Sin embargo, el medicamento es costoso y debe aplicarse en inyecciones frecuentes para lograr su máximo efecto, puesto que sus moléculas son demasiado grandes para ser absorbidas por el intestino. Se ha probado una multitud de potentes quelantes del hierro para encontrar uno eficaz que pueda ingerirse, pero hasta la fecha ninguno ha reemplazado a la desferrioxamina.[‡]

† L. Wolfe, D. Sallan y D. G. Nathan, *Anal. N. Y. Acad. Sci.*, **445**, 248 (1985).
‡ A. E. Martell, R. J. Motekaitis, I. Murase, L. F. Sala, R. Stoldt, C. Y. Ng, H. Rosenkrantz y J. J. Metterville, *Inorg. Chim. Acta*, **138**, 215 (1987).

garitmo de la fracción de cada una de las diferentes especies protonadas del EDTA. Como en la Secc. 12-2, se puede definir α para cada especie como la fracción de EDTA en la forma considerada. Por ejemplo, $\alpha_{Y^{4-}}$ se define como

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \qquad (13\text{-}4)$$

Figura 13-4
Diagrama de composición fraccionaria del EDTA. Obsérvese que la escala vertical es logarítmica.

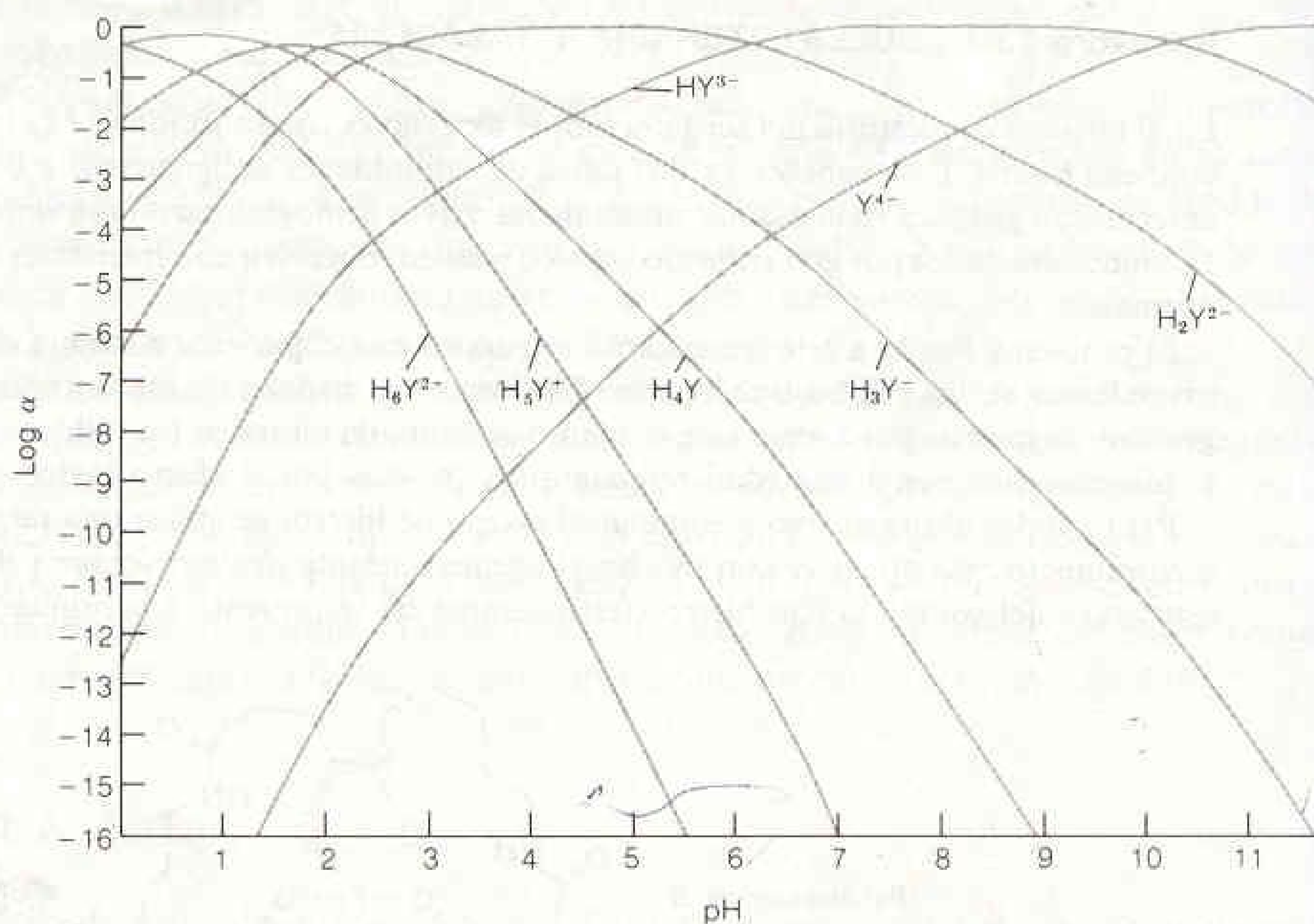


Tabla 13-1
Valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ para el EDTA a 20°C y $\mu = 0.10$ m

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	1.3×10^{-23}
1	1.9×10^{-18}
2	3.3×10^{-14}
3	2.6×10^{-11}
4	3.8×10^{-9}
5	3.7×10^{-7}
6	2.3×10^{-5}
7	5.0×10^{-4}
8	5.6×10^{-3}
9	5.4×10^{-2}
10	0.36
11	0.85
12	0.98
13	1.00
14	1.00

La ecuación 13-6 no implica que Y^{4-} sea la única especie que reacciona con M^{n+}. Sólo establece que la constante de equilibrio se expresa en términos de la concentración de Y^{4-}.

donde [EDTA] es la concentración total de todo el EDTA *libre* en la solución. Por "libre" se entiende el EDTA no complejado con iones metálicos. Extendiendo el desarrollo que se presentó en la Secc. 12-2, puede demostrarse que $\alpha_{Y^{4-}}$ está dada por

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{[H^+]^6 + [H^+]^5K_1 + [H^+]^4K_1K_2 + [H^+]^3K_1K_2K_3 + [H^+]^2K_1K_2K_3K_4 + [H^+]K_1K_2K_3K_4K_5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6} \qquad (13\text{-}5)$$

En la Tabla 13-1 se presentan valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ en función del pH.

Complejos con EDTA

La constante de formación (K_f) de un complejo metal-EDTA es la constante de equilibrio de la reacción

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \qquad (13\text{-}6)$$

Obsérvese que K_f se define para la reacción de la especie Y^{4-} con el ion metálico. Ésta es sólo una de las siete formas distintas del EDTA libre presente en la solución. En la Tabla 13-2 se muestra que las constantes de formación de la mayoría de los complejos con EDTA son bastante grandes, y que los valores tienden a ser los más grandes en el caso de los iones metálicos con mayores cargas iónicas positivas.

En muchos complejos, el ligando EDTA envuelve por completo al ion metálico, formando la especie hexacoordinada que se presenta en la Fig. 13-5. En esta estructura, los átomos de nitrógeno ocupan posiciones contiguas de un ion metálico coordinado octaédricamente. Los otros cuatro sitios están ocupados por átomos de oxígeno de los grupos carboxilo.

Si uno trata de construir un modelo espacial de un complejo metálico hexacoordinado con EDTA, descubre que existe considerable tensión en los anillos del quela-

Tabla 13-2
Constantes de formación de complejos metal-EDTA

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li^+	2.79	Mn^{3+}	25.3 (25°C)	Ce^{3+}	15.98
Na^+	1.66	Fe^{3+}	25.1	Pr^{3+}	16.40
K^+	0.8	Co^{3+}	41.4 (25°C)	Nd^{3+}	16.61
Be^{2+}	9.2	Zr^{4+}	29.5	Pm^{3+}	17.0
Mg^{2+}	8.79	Hf^{4+}	29.5 ($\mu = 0.2$)	Sm^{3+}	17.14
Ca^{2+}	10.69	VO^{2+}	18.8	Eu^{3+}	17.35
Sr^{2+}	8.73	VO_2^+	15.55	Gd^{3+}	17.37
Ba^{2+}	7.86	Ag^+	7.32	Tb^{3+}	17.93
Ra^{2+}	7.1	Tl^+	6.54	Dy^{3+}	18.30
Sc^{3+}	23.1	Pd^{2+}	18.5 (25°C, $\mu = 0.2$)	Ho^{3+}	18.62
Y^{3+}	18.09			Er^{3+}	18.85
La^{3+}	15.50			Tm^{3+}	19.32
V^{2+}	12.7	Zn^{2+}	16.50	Yb^{3+}	19.51
Cr^{2+}	13.6	Cd^{2+}	16.46	Lu^{3+}	19.83
Mn^{2+}	13.87	Hg^{2+}	21.7	Am^{3+}	17.8 (25°C)
Fe^{2+}	14.32	Sn^{2+}	18.3 ($\mu = 0$)	Cm^{3+}	18.1 (25°C)
Co^{2+}	16.31	Pb^{2+}	18.04	Bk^{3+}	18.5 (25°C)
Ni^{2+}	18.62	Al^{3+}	16.3	Cf^{3+}	18.7 (25°C)
Cu^{2+}	18.80	Ga^{3+}	20.3	Th^{4+}	23.2
Ti^{3+}	21.3 (25°C)	In^{3+}	25.0	U^{4+}	25.8
V^{3+}	26.0	Tl^{3+}	37.8 ($\mu = 1.0$)	Np^{4+}	24.6 (25°C, $\mu = 1.0$)
Cr^{3+}	23.4	Bi^{3+}	27.8		

Nota: La constante de estabilidad es la constante de equilibrio de la reacción $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Los valores de la tabla son válidos a 20°C y para una fuerza iónica de 0.1 M, salvo que se indique lo contrario.

FUENTE: A. E. Martell y R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (Nueva York: Plenum Press, 1974), págs. 204-211.

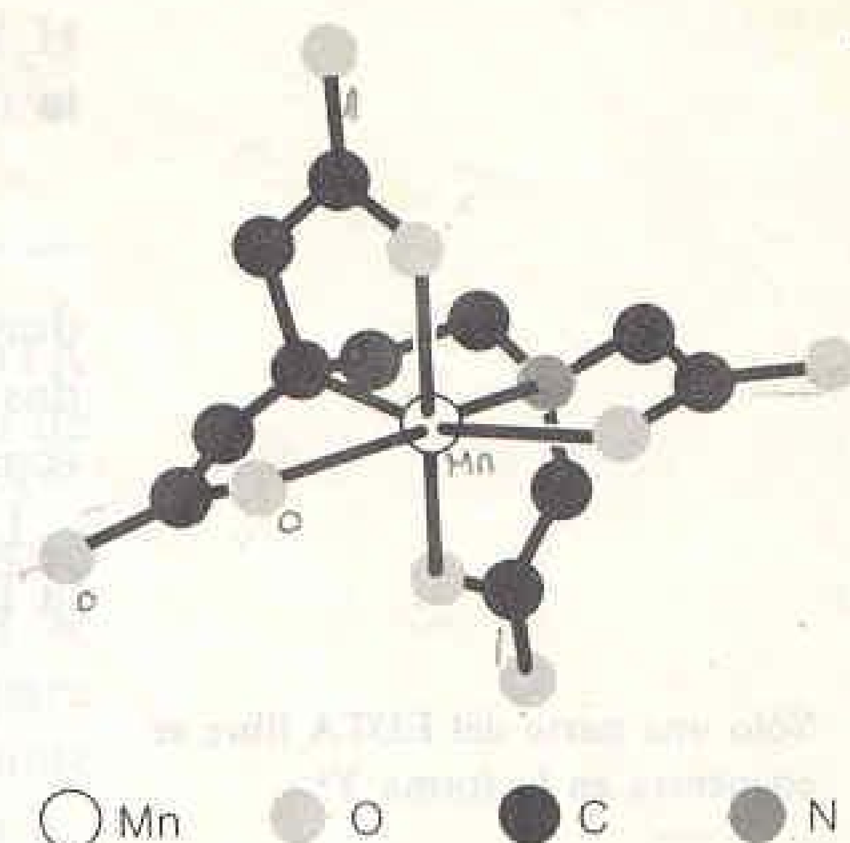


Figura 13-5
Geometría hexacoordinada de un complejo metal-EDTA que se encuentra en el compuesto $KMnEDTA \cdot 2H_2O$. [J. Stein, J. P. Fackler, Jr., G. J. McClune, J. A. Fee y L. T. Chan, *Inorg. Chem.*, **18**, 3511 (1979).]

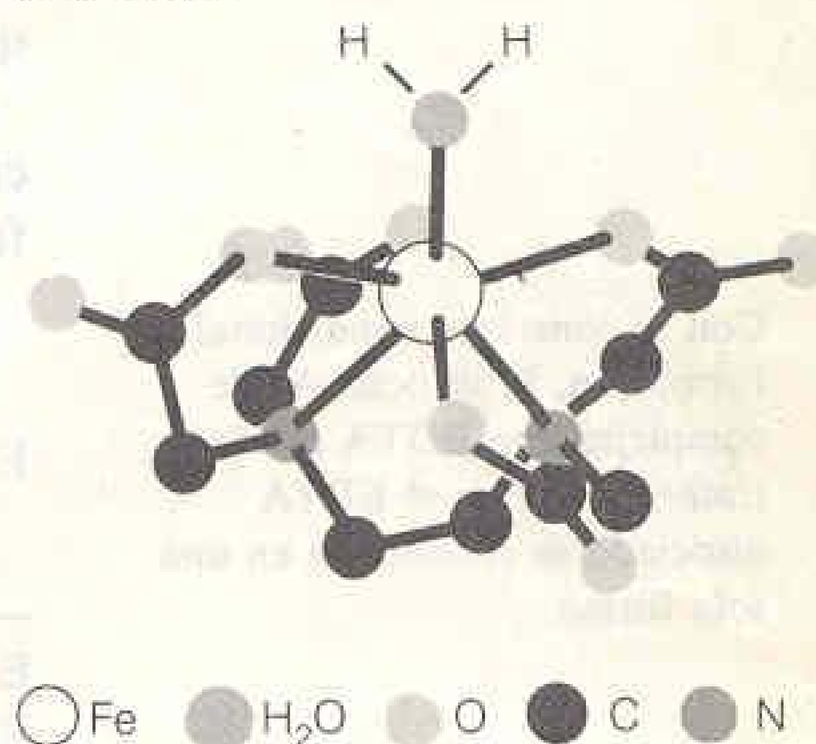


Figura 13-6
Geometría heptacoordinada del $Fe(EDTA)(H_2O)^-$. Otros iones metálicos que forman complejos hexacoordinados con el EDTA son Ru^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} y Ti^{4+}. [M. D. Lind, J. L. Hoard, M. J. Hamor y T. A. Hamor, *Inorg. Chem.*, **3**, 34 (1964); X. Solans, M. Font Altaba y J. García Oricain, *Acta Cryst.*, **C40**, 573 (1984); J. P. Fackler, Jr; F. J. Kristine, A. M. Mazany, *Inor. Chem.*, **24**, 1857 (1985).]

to. Esta tensión se reduce si los átomos ligandos de oxígeno retroceden hacia los átomos de nitrógeno. Tal formación deja espacio para un séptimo sitio de coordinación, el cual es ocupado entonces por una molécula de agua como se ilustra en la Fig. 13-6. En algunos complejos, como el $Ca(EDTA)^{2-}$, el ion metálico es tan grande que quedan disponibles otros dos sitios de coordinación, por lo que el ion metálico se vuelve octacoordinado.†

Aun cuando se encuentran moléculas de agua unidas al quelato, la constante de formación sigue expresándose como en la ecuación 13-6. Esto es así debido a que el solvente (H_2O) se omite en el cociente de concentraciones.

Constante de Formación Condicional

La constante de formación de la ecuación 13-6 describe la reacción entre Y^{4-} y un ion metálico. Como puede verse en la Fig. 13-4, la mayor parte del EDTA se encuentra en forma distinta de Y^{4-} a pH menor de 10.24. Las especies HY^{3-},

† R. L. Barnett y V. A. Uchrman, *Inorg. Chem.*, **18**, 2674 (1979).

H_2Y^{2-}, etcétera, predominan a valores inferiores de pH. Es conveniente expresar la fracción de EDTA libre empleando la ecuación

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA] \tag{13-7}$$

donde [EDTA] representa la concentración de todas las especies de EDTA no unidas al ion metálico. La ecuación 13-7 es simplemente otra forma de expresar la ecuación 13-4.

La constante de equilibrio para la Reacción 13-6 puede reexpresarse ahora en la forma

Sólo una parte del EDTA libre se encuentra en la forma Y^{4-}.

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \tag{13-8}$$

Si el pH se fija mediante un tampón, entonces $\alpha_{Y^{4-}}$ es una constante que puede asociarse con K_f:

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \tag{13-9}$$

El producto $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$ se denomina **constante condicional de formación** o *constante efectiva de formación*. Caracteriza la formación de MY^{n-4} para cualquier valor de pH.

La constante condicional de formación es útil porque permite considerar la disociación del complejo con EDTA como si todo el EDTA se encontrara en una sola forma:

Con la constante condicional de formación, la disociación de complejos con EDTA puede tratarse como si el EDTA disociado se encontrara en una sola forma.

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f \tag{13-10}$$

El valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ puede calcularse para cualquier valor de pH, y obtener así K'_f.

EJEMPLO: Uso de la Constante Condicional de Formación

En la Tabla 13-2, para FeY^- la constante de formación es $10^{25.1} = 1.3 \times 10^{25}$. Calcular la concentración de Fe^{3+} libre en soluciones de FeY^- 0.10 M a pH 8.00 y a pH 2.00.

La reacción de formación del complejo es

$$Fe^{3+} + EDTA \rightleftharpoons FeY^- \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$

donde EDTA en el lado derecho de la ecuación se refiere a todas las formas del EDTA no combinado. Tomando los valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ de la Tabla 13-1, se tiene

A pH 8.00: $K'_f = (5.6 \times 10^{-3})(1.3 \times 10^{25}) = 7.3 \times 10^{22}$

A pH 2.00: $K'_f = (3.3 \times 10^{-14})(1.3 \times 10^{25}) = 4.3 \times 10^{11}$

Puesto que la disociación de FeY^- debe producir cantidades iguales de Fe^{3+} y EDTA, se puede escribir

	Fe^{3+}	+ EDTA	$\rightleftharpoons FeY^-$
Concentración inicial (M):	0	0	0.10
Concentración final (M):	x	x	$0.10 - x$

$$\frac{0.10 - x}{x^2} = K'_f = 7.3 \times 10^{22} \quad \text{a pH 8.00}$$

$$= 4.3 \times 10^{11} \quad \text{a pH 2.00}$$

Despejando x (= $[Fe^{3+}]$), se encuentra $[Fe^{3+}] = 1.2 \times 10^{-12}$ a pH 8.00 y 4.8×10^{-7} M a pH 2.00. *Cuando se utilizan las constantes condicionales de formación, se considera que el EDTA disociado se comporta como una sola especie.*

Con base en el ejemplo anterior, puede apreciarse que un complejo metal-EDTA se vuelve menos estable a medida que decrece el pH. Para que una reacción de titulación tenga alguna utilidad, se requiere que sea completa o "cuantitativa". Esto es, su constante de equilibrio debe ser grande. En la Fig. 13-7 se muestra cómo influye el pH en la titulación de Ca^{2+} con EDTA. Por debajo de pH $\approx$ 8, el cambio en el punto de equivalencia no es lo suficientemente marcado para permitir que se realicen determinaciones precisas. Esto se debe a que la constante condicional de formación del CaY^{2-} es demasiado pequeña a pH menor de 8.

La Fig. 13-8 indica el pH mínimo a partir del cual pueden efectuarse titulaciones de varios iones metálicos. La figura permite establecer estrategias para titular selectivamente un ion en presencia de otro. Por ejemplo, una solución que contenga Fe^{3+} y Ca^{2+} puede titularse con EDTA a pH 4. A este pH, el Fe^{3+} se titula sin que interfiera el ion Ca^{2+}.

El control del pH puede utilizarse para seleccionar cuáles metales pueden titularse con EDTA y cuáles no.

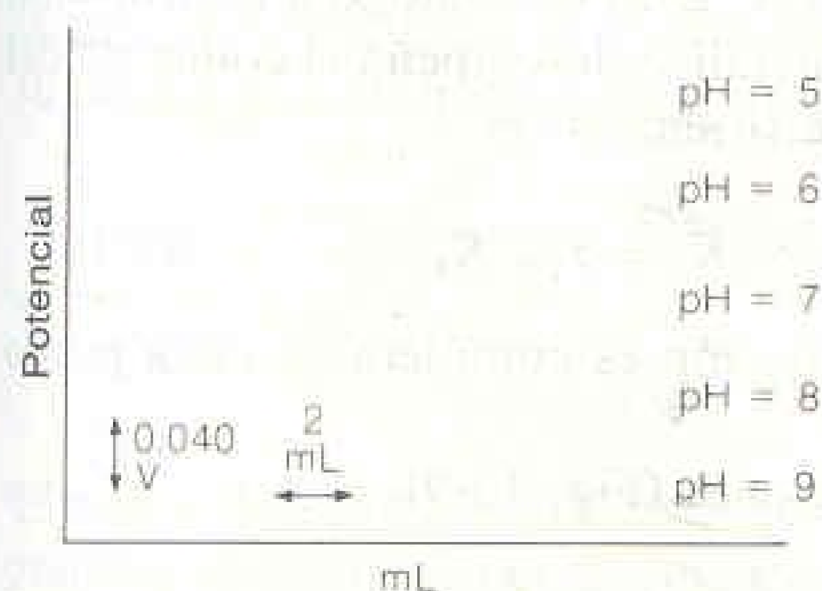


Figura 13-7
Titulación de Ca^{2+} con EDTA en función del pH. A medida que el pH decrece, el punto final se vuelve menos discernible. El potencial se mide con electrodos de mercurio y calomelanos en la forma descrita en el Problema 15-B. [C. N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **30**, 947 (1958).]

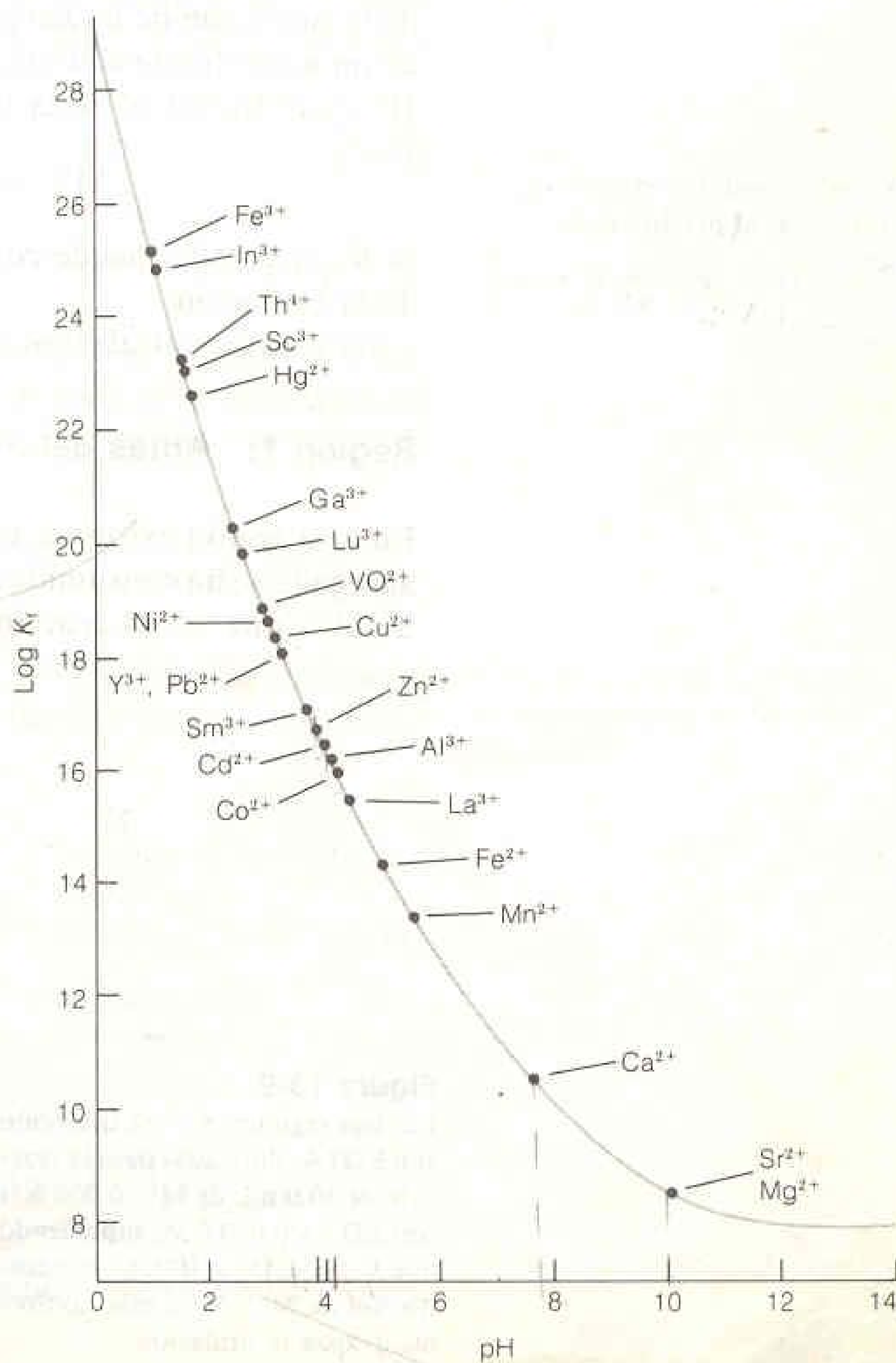


Figura 13-8
Límite inferior del pH para realizar titulaciones satisfactorias de varios iones metálicos con EDTA. El pH mínimo se define arbitrariamente como aquél al que la constante condicional de formación para cada complejo metal-EDTA es 10^6. [C. N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **30**, 947 (1958).]

EJEMPLO: ¿Cuál es la K'_f Mínima para que una Titulación sea "Completa"?
Supóngase que por "completa" queremos decir un 99.9% de formación de complejo. ¿Qué valor de K'_f se requiere para completar la reacción en el punto de equivalencia de una titulación?

Sea F la concentración formal de MY^{n-4} en el punto de equivalencia. Para un 99.9% de formación de complejo, $[MN^+] = [EDTA] = 10^{-3}$ F.

$$\begin{array}{ccc} M^{n+} & +EDTA \rightleftharpoons & MY^{n-4} \\ 10^{-3}\text{ F} & 10^{-3}\text{ F} & \text{F} - 10^{-3}\text{ F} \end{array}$$

$$K'_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} = \frac{\text{F} - 10^{-3}\text{ F}}{(10^{-3}\text{ F})(10^{-3}\text{ F})} \approx \frac{\text{F}}{10^{-6}\text{ F}^2} = \frac{10^6}{\text{F}}$$

Para $\text{F} = 10^{-2}$ M, K'_f tendría que ser $10^6/10^{-2} = 10^8$ con 99.9% de formación de complejo. Los puntos de la Fig. 13-8 indican $K'_f = 10^6$. Esto corresponde a ~99% de reacción completa de ion metálico 10^{-2} M en el punto de equivalencia.

13-3 CURVAS DE TITULACIÓN CON EDTA

En esta sección se calcula la concentración de ion metálico libre en el transcurso de la titulación de un catión metálico con EDTA. Esto es análogo a la titulación de un ácido fuerte con una base débil. El ion metálico desempeña el cometido del H^+, y el EDTA el de la base. La reacción de titulación es

K'_f es la constante efectiva de formación al pH fijo de la solución.

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f \qquad (13\text{-}11)$$

Si K'_f es grande, puede considerarse que la reacción es completa en cada punto de la titulación.

La curva de titulación se divide en tres regiones (Fig. 13-9).

Región 1: Antes del Punto de Equivalencia

En esta región existe un exceso de M^{n+} en la solución después de que el EDTA agregado se ha consumido. La concentración de metal libre es igual a la del exceso de M^{n+} que no ha reaccionado. La disociación de MY^{n-4} es despreciable.

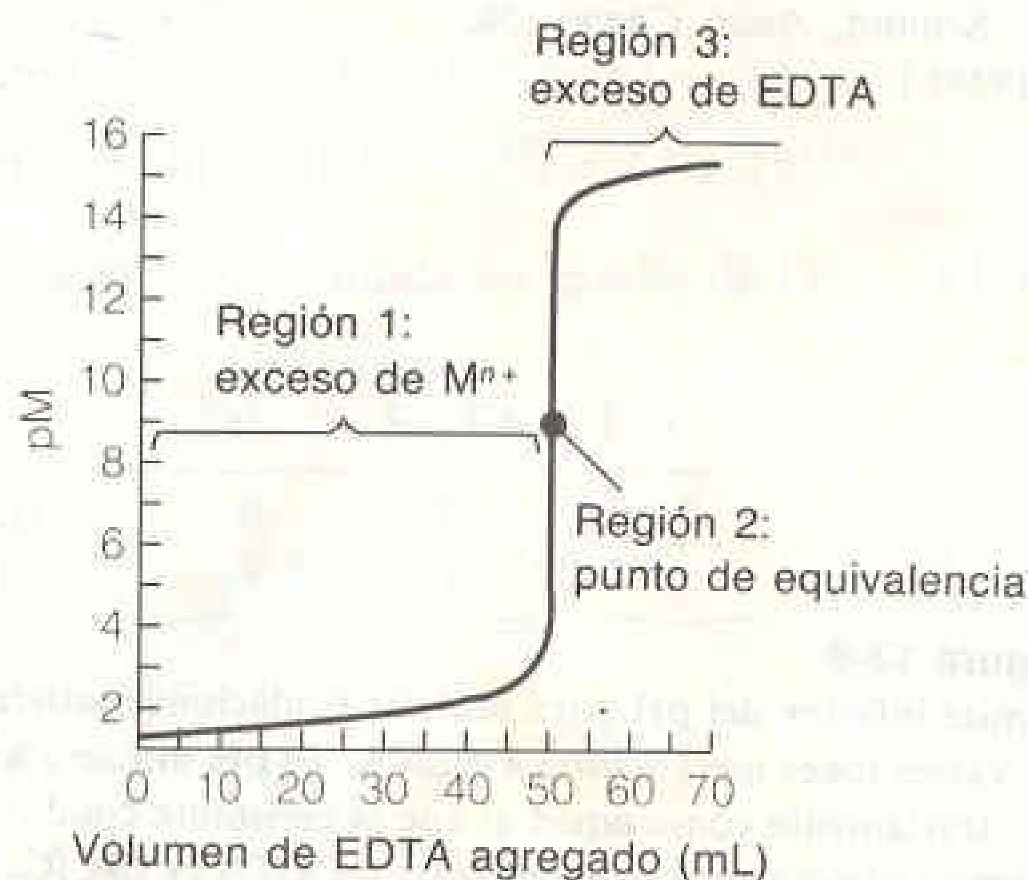


Figura 13-9
Las tres regiones de una titulación con EDTA, ilustradas para la reacción de 50.0 mL de M^{n+} 0.050 0 M con EDTA 0.050 0 M, suponiendo que $K'_f = 1.15 \times 10^{16}$. La concentración de M^{n+} disminuye conforme avanza la titulación.

Región 2: En el Punto de Equivalencia

Existe exactamente tanto EDTA como ion metálico en la solución. Esta última puede tratarse como si fuera el resultado de la disolución de MY^{n-4} puro. La ligera disociación de MY^{n-4} genera una pequeña cantidad de M^{n+}:

$$MY^{n-4} \rightleftharpoons M^{n+} + EDTA \qquad (13\text{-}12)$$

En la Reacción 13-12, EDTA representa la concentración total de EDTA libre en todas sus formas. En el punto de equivalencia, $[M^{n+}] = [EDTA]$.

Región 3: Después del Punto de Equivalencia

Ahora se tiene un exceso de EDTA, y virtualmente todo el ion metálico se encuentra en la forma MY^{n-4}. La Reacción 13-11 sigue rigiendo la concentración de M^{n+}. Sin embargo, la concentración de EDTA libre puede igualarse a la del exceso de EDTA agregado después del punto de equivalencia.

Cálculos en las Titulaciones

Calculemos la curva de titulación para la reacción de 50.0 mL de Mg^{2+} 0.050 0 M con EDTA 0.050 0 M. Supóngase que la solución de Mg^{2+} se tampona a pH 10.00. La reacción de titulación es

$$Mg^{2+} + EDTA \rightarrow MgY^{2-} \qquad (13\text{-}13)$$

y

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (0.36)(6.2 \times 10^8) = 2.2 \times 10^8 \qquad (13\text{-}14)$$

El valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ se toma de la Tabla 13-1.

El punto de equivalencia se localiza en 50.0 mL. Puesto que K_f' es grande, es razonable afirmar que la reacción es cuantitativa después de cada adición de reactivo titulante. Lo que se desea es graficar pMg^{2+} $(= -\log[Mg^{2+}])$ en función del volumen de EDTA agregado.

Región 1: Antes del Punto de Equivalencia

Consideremos el caso en que se han agregado 5.0 mL de EDTA. Puesto que el punto de equivalencia se sitúa en 50.0 mL, un décimo del Mg^{2+} se ha consumido y nueve décimos permanecen sin reaccionar.

Antes del punto de equivalencia, se tiene un exceso de M^{n+} sin reaccionar.

$$[Mg^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{50.0 - 5.0}{50.0}\right)}_{\substack{\text{Fracción}\\ \text{restante}\\ (= \frac{9}{10})}} \underbrace{(0.050\,0)}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{original}\\ \text{de } Mg^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen inicial de } Mg^{2+}}{50.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{55.0}}\right)}_{\substack{\text{Factor de}\\ \text{dilución}}} \qquad (13\text{-}15)$$

$$= 0.040\,9 \text{ M} \Rightarrow pMg^{2+} = -\log[Mg^{2+}] = 1.39$$

De manera similar, podría calcularse pMg^{2+} para cualquier volumen de EDTA menor de 50.0 mL.

Región 2: En el Punto de Equivalencia

En el punto de equivalencia, la especie que predomina es MY^{n-4}. Se tienen cantidades pequeñas e iguales de M^{n+} y de EDTA en equilibrio con el complejo.

Prácticamente todo el ion metálico se encuentra en la forma MgY^{2-}. Suponiendo que la disociación es despreciable, la concentración de MgY^{2-} es igual a la concentración de partida de Mg^{2+}, aplicándole una corrección para considerar el efecto de la dilución.

$$[MgY^{2-}] = \underbrace{(0.050\,0\text{ M})}_{\text{Concentración original de }Mg^{2+}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen inicial de }Mg^{2+}}{50.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{100.0}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0.025\,0\text{ M} \tag{13-16}$$

La concentración de Mg^{2+} libre es pequeña y desconocida. Se puede escribir

	Mg^{2+}	+ EDTA	⇌ MgY^{2-}
Concentración inicial (M):	—	—	0.025 0
Concentración final (M):	x	x	$0.025\,0 - x$

En la ecuación 13-17, [EDTA] significa la concentración total de todas las formas de EDTA no combinado con el metal.

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = K_f' = 2.2 \times 10^8 \tag{13-17}$$

$$\frac{0.025\,0 - x}{x^2} = 2.2 \times 10^8 \quad \Rightarrow \quad x = 1.06 \times 10^{-5}\text{ M} \tag{13-18}$$

$$pMg^{2+} = -\log x = 4.97$$

Región 3: Después del Punto de Equivalencia

Después del punto de equivalencia, virtualmente todo el metal se encuentra como MY^{n-4}. Se tiene un exceso conocido de EDTA. Una pequeña cantidad de M^{n+} existe en la solución en equilibrio con el MY^{n-4} y el EDTA.

En esta región virtualmente todo el ion metálico se encuentra en la forma MgY^{2-}, y hay un exceso de EDTA sin reaccionar. Las concentraciones de ambas especies se calculan con facilidad. Por ejemplo, para 51.0 mL, el exceso de EDTA es de 1.0 mL:

$$[EDTA] = \underbrace{(0.050\,0)}_{\text{Concentración original de EDTA}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen de EDTA en exceso}}{1.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{101.0}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 4.95 \times 10^{-4}\text{ M} \tag{13-19}$$

$$[MgY^{2-}] = \underbrace{(0.050\,0)}_{\text{Concentración original de }Mg^{2+}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen original de }Mg^{2+}}{50.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{101.0}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 2.48 \times 10^{-2}\text{ M} \tag{13-20}$$

La concentración de Mg^{2+} sigue siendo regida por la ecuación 13-17:

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = K_f' = 2.2 \times 10^8 \tag{13-17}$$

$$\frac{[2.48 \times 10^{-2}]}{[Mg^{2+}][4.95 \times 10^{-4}]} = 2.2 \times 10^8 \tag{13-21}$$

$$[Mg^{2+}] = 2.2 \times 10^{-7}\text{ M} \quad \Rightarrow \quad pMg^{2+} = 6.65$$

El mismo tipo de cálculo puede utilizarse para cualquier volumen agregado después del punto de equivalencia.

Curva de Titulación

La curva de titulación teórica se presenta en la Fig. 13-10. Como en las titulaciones anteriores, en el punto de equivalencia ocurre un cambio de pendiente bien definido, donde la pendiente es máxima. Con objeto de realizar comparaciones, en la misma figura se incluye la curva de titulación de Zn^{2+} 0.050 0 M. En el punto de equivalencia, el cambio en pZn^{2+} es aun más grande que el de pMg^{2+}, debido a que la constante de formación de ZnY^{2-} es mayor que la de MgY^{2-}.

El grado en que ocurre la reacción (y por tanto la notoriedad del cambio de pendiente en el punto de equivalencia) depende de la constante condicional de formación, $\alpha_{Y^{4-}} K_f$, la cual depende a su vez del pH. Puesto que $\alpha_{Y^{4-}}$ decrece considerablemente a medida que el pH disminuye, este último es una variable importante de la que depende si una titulación es factible o no. El punto final se localiza más fácilmente a pH alto. Sin embargo, en una titulación el pH no debe ser demasiado elevado para que no precipiten los hidróxidos metálicos. El efecto del pH sobre la titulación de Ca^{2+} se presenta en la Fig. 13-7.

Cuanto más pequeño sea el pH, tanto menos nítido será el punto final.

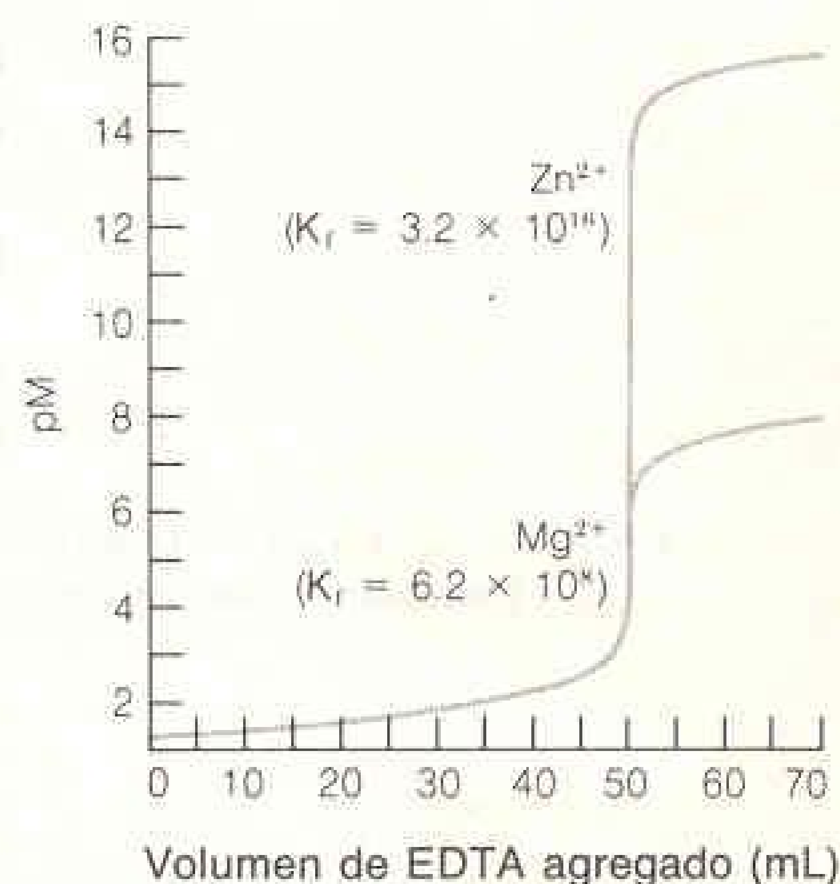


Figura 13-10
Curvas teóricas de titulación para la reacción de 50.0 mL de ion metálico 0.050 0 M con EDTA 0.050 0 M a pH 10.00.

13-4 AGENTES COMPLEJANTES AUXILIARES

La curva de titulación para el Zn^{2+} que se presenta en la Fig. 13-10 no corresponde a la realidad, puesto que la reacción se efectúa a un pH suficientemente alto para que el $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 3.0 \times 10^{-16}$) precipite antes de agregar el EDTA. La titulación del Zn^{2+} suele efectuarse en un tampón amoniacal, que sirve tanto para fijar el pH como para complejar el ion metálico y mantenerlo en solución. Se dice que el amoniaco es un **agente complejante auxiliar** porque compleja el ion metálico hasta que se agrega EDTA. Veamos cómo actúa.

Equilibrios Metal-Ligando

Consideremos un ion metálico, M, que puede formar dos complejos con el ligando L:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \tag{13-22}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \tag{13-23}$$

Las constantes de equilibrio, β_i, se denominan **constantes de formación globales o acumulativas.** La fracción de ion metálico en el estado no complejado, M, puede expresarse como

Las constantes de formación global (β) y sucesivas (K) se diferencian en el Recuadro 5-3. La relación entre ambas es $\beta_n = K_1 K_2 K_3 \ldots K_n$.

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M} \tag{13-24}$$

donde C_M se refiere a la concentración total de todas las formas de M (= M, ML y ML_2 en este caso).

Ahora busquemos una expresión útil para α_M. El balance de masa para el metal es simplemente

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] \tag{13-25}$$

Las ecuaciones 13-22 y 13-23 permiten afirmar que $[ML] = \beta_1[M][L]$ y $[ML_2] = \beta_2[M][L]^2$. Por lo tanto

$$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2$$
$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\} \quad (13\text{-}26)$$

Si el metal produce más de dos complejos, la ecuación 13-27 asume la forma

$$\alpha_M = \frac{1}{1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Sustituyendo la ecuación 13-26 en la 13-24 se obtiene el resultado deseado:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \quad (13\text{-}27)$$

EJEMPLO: Complejos Amoniacales de Cinc

En una solución que contiene Zn^{2+} y NH_3 están presentes los complejos $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ y $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Si la concentración de NH_3 libre es de 0.10 M, hallar la concentración de cinc en la forma Zn^{2+}. Se entiende que la concentración de NH_3 *desprotonado* es 0.10 M. (A cualquier pH también habrá una pequeña concentración de NH_4^+ en equilibrio con NH_3.) Se supone además que no hay otros agentes complejantes presentes.

En el Apéndice I se proporcionan cuatro constantes sucesivas de formación (K_1, K_2, K_3 y K_4) para los complejos $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ y $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Las constantes globales de formación se relacionan con las constantes sucesivas de formación como sigue:

$$\beta_1 = K_1 = 10^{2.18}$$
$$\beta_2 = K_1K_2 = 10^{2.18}10^{2.25} = 10^{4.43}$$
$$\beta_3 = K_1K_2K_3 = 10^{2.18}10^{2.25}10^{2.31} = 10^{6.74}$$
$$\beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = 10^{2.18}10^{2.25}10^{2.31}10^{1.96} = 10^{8.70}$$

Las constantes β_1 a β_4 se aplican a cuatro equilibrios análogos a las Reacciones 13-22 y 13-23. La forma apropiada de la ecuación 13-27 es

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \quad (13\text{-}28)$$

Sustituyendo $[L] = 0.10$ M y los cuatro valores de β_i se obtiene $\alpha_{Zn^{2+}} = 1.8 \times 10^{-5}$, lo cual significa que muy poco cinc se encuentra en la forma Zn^{2+} en presencia de NH_3 0.10 M.

Titulación con EDTA en Presencia de un Agente Complejante Auxiliar

Ahora consideremos una titulación de Zn^{2+} con EDTA en presencia de NH_3. Para adaptar a nuestros fines actuales la ecuación 13-11 es necesaria una nueva constante efectiva de formación en la que se toma en cuenta el hecho de que sólo parte del EDTA se encuentra en la forma Y^{4-} y sólo parte del cinc está en la forma Zn^{2+}:

$$K_f'' = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f \quad (13\text{-}29)$$

K_f'' es la constante efectiva de formación para un pH dado fijo y una concentración dada fija de agente complejante auxiliar.

En esta expresión, $\alpha_{Zn^{2+}}$ está dada por la ecuación 13-28 y $\alpha_{Y^{4-}}$ por la ecuación 13-5. Para valores particulares de pH y de concentración de NH_3 es posible calcular un valor de K_f'' y proceder con los cálculos de titulación como en la Secc. 13-3, sustituyendo K_f' por K_f''. En este proceso se supone que el EDTA es un agente complejante mucho más fuerte que el amoniaco, y que esencialmente todo el EDTA

agregado en cualquier punto de la titulación está unido a Zn^{2+}, hasta que se consume esta última especie.

EJEMPLO: Titulación con EDTA de Cinc en Presencia de Amoniaco

Considérese la titulación de 50.0 mL de Zn^{2+} 1.00×10^{-3} M con EDTA 1.00×10^{-3} M a pH 10.00 en presencia de NH_3 0.10 M. (Ésta es la concentración de NH_3. También hay NH_4^+ en la solución.) El punto de equivalencia se encuentra en 50.0 mL. Hallar pZn^{2+} después de la adición de 20.0, 50.0 y 60.0 mL de EDTA.

En la ecuación 13-28 se tiene que $\alpha_{Zn^{2+}} = 1.8 \times 10^{-5}$. La Tabla 13-1 indica que $\alpha_{Y^{4-}} = 0.36$. Por lo tanto, la constante efectiva de formación es

$$K_f'' = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f = (1.8 \times 10^{-5})(0.36)(10^{16.50}) = 2.0_5 \times 10^{11}$$

(a) *Antes del punto de equivalencia, 20.0 mL:* La concentración de cinc no unido a EDTA ($C_{Zn^{2+}}$) se encuentra por medio de un cálculo análogo al de la ecuación 13-15. Dado que el punto de equivalencia está en 50.0 mL, la fracción de Zn^{2+} que queda es 30.0/50.0. El factor de dilución es 50.0/70.0. Por lo tanto,

$$C_{Zn^{2+}} = (30.0/50.0)(1.00 \times 10^{-3})(50.0/70.0) = 4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Sin embargo, casi todo el cinc no unido a EDTA lo está a NH_3. La concentración de Zn^{2+} libre es

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}} = (1.8 \times 10^{-5})(4.3 \times 10^{-4}) = 7.7 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \quad pZn^{2+} = -\log[Zn^{2+}] = 8.11$$

$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}}$. Esto se deduce de la ecuación 13-24.

(b) *En el punto de equivalencia, 50.0 mL:* En el punto de equivalencia el factor de dilución es 50.0/100.0, de modo que $[ZnY^{2-}] = (50.0/100.0)(1.00 \times 10^{-3}) = 5.00 \times 10^{-4}$ M. Por analogía con la ecuación 13-17 puede escribirse

	$C_{Zn^{2+}}$	+ EDTA $\rightleftharpoons$	ZnY^{2-}
Concentración inicial (M):	0	0	5.00×10^{-4}
Concentración final (M):	x	x	$5.00 \times 10^{-4} - x$

$$K_f'' = 2.0_5 \times 10^{11} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[C_{Zn^{2+}}][EDTA]} = \frac{5.00 \times 10^{-4} - x}{x^2}$$

$$\Rightarrow \quad x = C_{Zn^{2+}} = 4.9 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}} = (1.8 \times 10^{-5})(4.9 \times 10^{-8}) = 8.9 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \quad pZn^{2+} = -\log[Zn^{2+}] = 12.05$$

(c) *Después del punto de equivalencia, 60.0 mL:* Ahora se ha rebasado el punto de equivalencia, por lo que casi todo el cinc está en la forma ZnY^{2-}. Por analogía con la ecuación 13-20, para un factor de dilución de 50.0/110.0 es posible expresar

$$[ZnY^{2-}] = (50.0/110.0)(1.00 \times 10^{-3}) = 4.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

También conocemos la concentración del exceso de EDTA. Por analogía con la ecuación 13-19, para un factor de dilución de 10.0/110.0 se tiene

$$[EDTA] = (10.0/110.0)(1.00 \times 10^{-3}) = 9.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Una vez que se conocen $[ZnY^{2-}]$ y [EDTA], es posible utilizar una ecuación análoga a la 13-17 para hallar $[Zn^{2+}]$:

$$\frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} \cdot K_f = K_f' = (0.36)(10^{16.50}) = 1.1 \times 10^{16}$$

$$\frac{[4.5 \times 10^{-4}]}{[Zn^{2+}][9.1 \times 10^{-5}]} = 1.1 \times 10^{16} \Rightarrow [Zn^{2+}] = 4.3 \times 10^{-16} \Rightarrow pZn^{2+} = 15.36$$

Obsérvese que después del punto de equivalencia el problema no depende de la presencia de NH_3, porque se conocen las concentraciones tanto de $[ZnY^{2-}]$ como de [EDTA].

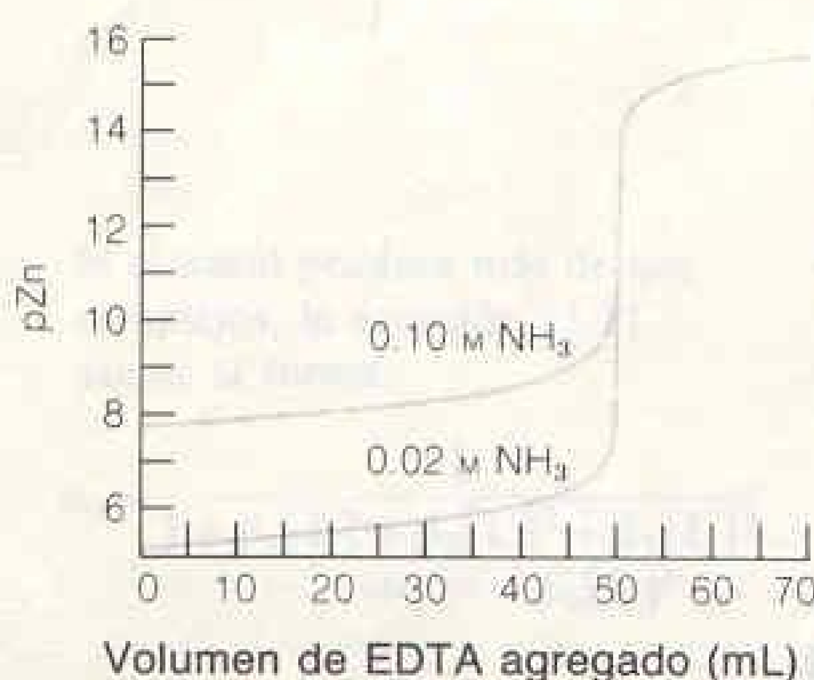


Figura 13-11
Curvas de titulación para la reacción de 50.0 mL de Zn^{2+} 1.00×10^{-3} M con EDTA 1.00×10^{-3} M a pH 10.00 en presencia de dos concentraciones diferentes de NH_3.

En la Fig. 13-11 se comparan las curvas de titulación teóricas para el Zn^{2+} en presencia de distintas concentraciones de agente complejante auxiliar. A mayor concentración de NH_3, menor es el cambio de pZn^{2+} en la vecindad del punto de equivalencia. Cuando se utiliza un ligando auxiliar, su cantidad debe mantenerse por abajo del nivel que afectaría la posibilidad de localizar el punto final de la titulación.

13-5 INDICADORES DE ION METÁLICO

Medios de detección del punto final:
1. Indicadores de ion metálico
2. Electrodo de mercurio
3. Electrodo de vidrio (pH)
4. Electrodo selectivo de iones

Existen varios métodos para localizar el punto final de las titulaciones con EDTA. La técnica más común consiste en utilizar un indicador de ion metálico. Alternativamente, puede usarse un electrodo de mercurio (descrito en el Problema 15-B) para obtener curvas de titulación como las de la Fig. 13-7. Con objeto de seguir el curso de la titulación de una solución amortiguada también puede emplearse un electrodo de vidrio para medir pH, puesto que el H_2Y^{2-} libera $2H^+$ cuando forma MY^{2-}. Un electrodo selectivo de iones (Secc. 15-5) del metal que se titula es asimismo un buen auxiliar para localizar los puntos finales.

Un **indicador de ion metálico** (también denominado indicador metalocrómico) es un compuesto cuyo color cambia cuando se une a un ion metálico. En la Tabla 13-3 se presentan algunos indicadores comunes. *Para que un indicador sea útil, debe unirse al ion metálico menos fuertemente que el EDTA.*

El indicador debe ceder el metal al EDTA.

Una determinación típica es la titulación de Mg^{2+} con EDTA utilizando negro de eriocromo T como indicador. La reacción puede escribirse como sigue:

$$\underset{\text{(Rojo)}}{MgIn} + \underset{\text{(Incoloro)}}{EDTA} \rightarrow \underset{\text{(Incoloro)}}{MgEDTA} + \underset{\text{(Azul)}}{In} \qquad (13\text{-}30)$$

Se añade una pequeña cantidad del indicador (In) al Mg^{2+} para formar un complejo rojo. A medida que se agrega el EDTA, éste reacciona primero con Mg^{2+} libre, que es incoloro, y luego con la pequeña cantidad del complejo MgIn. (Por ello, el EDTA debe complejar el Mg^{2+} más fuertemente de lo que lo hace el indicador.) El cambio del color rojo del MgIn al color azul del indicador In no complejado indica el punto final de la titulación. La Demostración 13-1 ilustra esta titulación.

La mayoría de los indicadores de ion metálico son también indicadores ácido-base. En la Tabla 13-3 se presentan algunos valores relevantes de pK_a. Puesto que el color del indicador libre depende del pH, la mayoría de los indicadores sólo pueden utilizarse en ciertos intervalos de pH. Por ejemplo, el anaranjado de xilenol cambia de amarillo a rojo cuando compleja un ion metálico a pH 5.5. Este cambio

Tabla 13-3
Algunos indicadores de ion metálico comunes

Nombre	Estructura	pK_a	Color del indicador libre	Color del complejo metálico
Negro de eriocromo T	(H_2In^-)	$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^-—rojo HIn^{2-}—azul In^{3-}—anaranjado	Rojo vino
Calmagita	(H_2In^-)	$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^-—rojo HIn^{2-}—azul In^{3-}—anaranjado	Rojo vino
Murexida	(H_4In^-)	$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	H_4In^-—rojo-violeta H_3In^{2-}—violeta H_2In^{3-}—azul	Amarillo (co Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}) Rojo con Ca^{2+}
Anaranjado de xilenol	(H_3In^{3-})	$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$ $pK_6 = 12.23$	H_5In^-—amarillo H_4In^{2-}—amarillo H_3In^{3-}—amarillo H_2In^{4-}—violeta HIn^{5-}—violeta In^{6-}—violeta	Rojo
Piridilazonaftol (PAN)	(HIn)	$pK_a = 12.3$	HIn—anaranjado-rojo In^-—rosa	Rojo
Violeta de pirocatecol	(H_3In^-)	$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	H_4In—rojo H_3In^-—amarillo H_2In^{2-}—violeta HIn^{3-}—rojo-púrpura	Azul

Demostración 13-1 CAMBIOS DE COLOR DE INDICADORES DE ION METÁLICO

Enseguida se presenta un experimento que demuestra el cambio de color asociado a la Reacción 13-30 y cómo la adición de un segundo colorante a la solución puede producir un cambio de color más fácil de detectar.

Se preparan las soluciones siguientes:

Negro de eriocromo T: Se disuelve 1 g del sólido en 7.5 mL de trietanolamina y 2.5 mL de etanol absoluto.

Rojo de metilo: Se disuelve 0.02 g en 60 mL de etanol. Se agregan después 40 mL de agua.

Tampón: Se agregan 142 mL de solución acuosa de amoniaco concentrado (14.5 M) a 17.5 g de cloruro de amonio y se diluye hasta 250 mL con agua.

$MgCl_2$: 0.05 M

EDTA: $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ 0.05 M

Se prepara una solución que contenga 25 mL de $MgCl_2$, 5 mL de tampón y 300 mL de agua. Se agregan seis gotas del indicador negro de eriocromo T y se titula con el EDTA. Obsérvese el cambio de color, de rojo vino a azul pálido, en el punto final (Lámina 8A).

Para algunos observadores, el cambio de color no es tan nítido como fuera deseable. Los colores pueden modificarse agregando un colorante "inerte", cuyo color modifica la apariencia de la solución antes y después del punto final. El hecho de añadir 3 mL de rojo de metilo (o cualquiera de varios otros colorantes amarillos) produce un color naranja antes del punto final y verde después. La sucesión de colores se presenta en la Lámina 8B.

de color es fácil de observar. A pH 7.5, el cambio es de violeta a rojo y resulta un tanto difícil de apreciar. Puede utilizarse un espectrofotómetro para seguir el cambio de color de un indicador, pero de cualquier forma es más cómodo el que dicho cambio pueda observarse visualmente.

Algunos indicadores de ion metálico son inestables. Las soluciones de indicadores azoicos (compuestos que contienen enlaces —N = N—) se descomponen rápidamente, y tal vez sea necesario preparar soluciones nuevas cada semana. Las soluciones de murexida deben prepararse a diario.

Para que un indicador sea útil en las titulaciones de un catión metálico con EDTA, debe ceder el ion metálico al EDTA. Cuando un complejo ion metálico-indicador no se disocia, se dice que el ion metálico implicado *bloquea* al indicador. Los iones Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} y Al^{3+} bloquean al negro de eriocromo T. Este último no puede utilizarse en las titulaciones directas de cualquiera de tales iones. Sin embargo, sí puede emplearse para efectuar titulaciones por retroceso. Por ejemplo, un exceso de una solución patrón de EDTA puede agregarse a Cu^{2+}. Luego se añade el indicador, y el exceso de EDTA se titula por retroceso con Mg^{2+}.

Pregunta: ¿Qué cambio de color debe observarse cuando se efectúa una titulación por retroceso?

13-6 TÉCNICAS DE TITULACIÓN CON EDTA

Debido a la gran cantidad de elementos que pueden determinarse mediante titulaciones con EDTA, existe una extensa bibliografía sobre numerosas variantes del procedimiento básico.† En esta sección se consideran algunas técnicas importantes.

† Algunas fuentes recomendables para profundizar sobre las técnicas de titulación con EDTA son G. Schwarzenbach y H. Flaschka, *Complexometric Titrations* (H. M. N. H. Irving, trad.) (Londres: Methuen, 1969); H. A. Flaschka, *EDTA Titrations* (Nueva York: Pergamon Press, 1959); y C. N. Reilley, A. J. Barnard, Jr. y R. Puschel, en L. Meites, comp., *Handbook of Analytical Chemistry* (Nueva York: McGraw-Hill, 1963), págs. 3-76 a 3-234.

Titulación Directa

En una **titulación directa,** el analito se valora con una solución de EDTA patrón. La solución del analito se tampona en un valor de pH apropiado al que la constante condicional de formación para el complejo ion metálico-EDTA es suficientemente grande para que se obtenga un punto final bien definido. Puesto que muchos indicadores metalocrómicos también son indicadores ácido-base, tienen distintos colores a diferentes valores de pH. Un pH apropiado es aquél al que el indicador libre tiene color diferente al del complejo ion metálico-indicador.

Cuanto mayor sea la constante condicional de formación, tanto más brusco será el cambio en la concentración del ion metálico en el punto de equivalencia.

En numerosas titulaciones se emplea un *agente complejante auxiliar,* como amoniaco, tartrato, citrato o trietanolamina, para evitar la precipitación del ion metálico en ausencia de EDTA. Por ejemplo, la titulación directa de Pb^{2+} se realiza en un tampón amoniacal de pH 10 en presencia de tartrato, el cual compleja el ion metálico e impide que el $Pb(OH)_2$ precipite. El complejo plomo-tartrato debe ser menos estable que el complejo plomo-EDTA, pues de lo contrario la titulación no será posible.

Titulación por Retroceso

En la **titulación por retroceso** se añade a la solución del analito un exceso conocido de EDTA. El exceso de EDTA se titula después con una solución patrón de otro ion metálico. Es preciso realizar titulaciones por retroceso cuando el analito precipita en ausencia de EDTA, cuando reacciona lentamente con este último en las condiciones de la titulación, o cuando bloquea al indicador. El ion metálico utilizado no debe desplazar al analito de su complejo con el EDTA.

EJEMPLO: Una Titulación por retroceso

El ion Ni^{2+} puede determinarse mediante titulación por retroceso empleando una solución patrón de Zn^{2+} a pH 5.5 y con anaranjado de xilenol como indicador. Una solución que contiene 25.00 mL de Ni^{2+} en HCl diluido se trata con 25.00 mL de Na_2EDTA 0.052 83 M. La solución se neutraliza con NaOH y el pH se ajusta a 5.5 con un tampón de acetato. Después de añadir algunas gotas del indicador, la solución se torna amarilla. Luego, para alcanzar el punto de equivalencia, se requieren 17.61 mL de una solución de Zn^{2+} 0.022 99 M. ¿Cuál es la molaridad del Ni^{2+} en la solución problema?

El problema se trata con 25.00 mL de EDTA 0.052 83 M, que contienen

$$(25.00 \text{ mL})(0.052\ 83 \text{ M}) = 1.320\ 8 \text{ mmol de EDTA}$$

La titulación por retroceso requiere 17.61 mL de Zn^{2+} 0.022 99 M:

$$(17.61 \text{ mL})(0.022\ 99 \text{ M}) = 0.404\ 9 \text{ mmol de } Zn^{2+}$$

Puesto que un mol de EDTA reacciona con un mol de cualquier ion metálico, debe estar presente (1.320 8 mmol de EDTA − 0.404 9 mmol de Zn^{2+}) = 0.915 9 mmol de Ni^{2+}. La concentración de Ni^{2+} es 0.915 9 mmol/25.00 mL = 0.036 64 M.

Prevención de la Precipitación

A pH 7 y en ausencia de EDTA, el ion Al^{3+} precipita como $Al(OH)_3$. Una solución ácida de Al^{3+} puede tratarse con un exceso de EDTA, ajustarse a pH 7 u 8 con acetato de sodio y hervirse para asegurar la complejación total del ion. A este pH, el complejo Al^{3+} − EDTA es estable. La solución se enfría, se añade el indicador negro de eriocromo T, y se realiza la titulación por retroceso con Zn^{2+}.

Titulaciones por Desplazamiento

Desafío: Calcule la constante de equilibrio de la Reacción 13-31 cuando M = Hg. ¿Por qué se utiliza $Mg(EDTA)^{2-}$ en las titulaciones por desplazamiento?

Cuando no se tienen indicadores satisfactorios de ciertos iones metálicos, puede ser factible una **titulación por desplazamiento.** En esta técnica, el analito suele tratarse con un exceso del complejo $Mg(EDTA)^{2-}$ para desplazar Mg^{2+}, el cual se titula posteriormente con una solución patrón de EDTA.

$$M^{n+} + MgY^{2-} \rightarrow MY^{n-4} + Mg^{2+} \qquad (13\text{-}31)$$

El Hg^{2+} se determina de esta manera. La constante de formación de $Hg(EDTA)^{2-}$ debe ser mayor que la de $Mg(EDTA)^{2-}$, o de lo contrario la Reacción 13-31 no puede efectuarse.

No existen indicadores satisfactorios para Ag^+. Sin embargo, este ion desplaza al Ni^{2+} de su complejo ion tetracianoniquelato:

$$2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+} \qquad (13\text{-}32)$$

El ion Ni^{2+} liberado puede entonces titularse con EDTA para saber cuánto Ag^+ se ha agregado.

Titulaciones Indirectas

Los aniones que forman precipitados con ciertos iones metálicos pueden determinarse con EDTA mediante una **titulación indirecta.** Por ejemplo, el ion sulfato puede determinarse por precipitación con un exceso de Ba^{2+} a pH 1. El precipitado de $BaSO_4$ se filtra y se lava. A continuación, éste se hierve con un exceso de EDTA a pH 10, lo cual lleva de nuevo al Ba^{2+} a la solución en la forma de $Ba(EDTA)^{2-}$. El exceso de EDTA se titula por retroceso con Mg^{2+}.

De manera alternativa, un anión puede precipitarse con un exceso de un ion metálico. El precipitado se filtra y se lava, y el exceso de ion metálico en el filtrado se titula con EDTA. Aniones como CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-} y SO_4^{2-} pueden determinarse por titulación indirecta con EDTA.

Enmascaramiento

El enmascaramiento se utiliza para prevenir la interferencia de un elemento en la determinación de otro. El enmascaramiento no se restringe a las titulaciones con EDTA.

$N(CH_2CH_2OH)_3$

Trietanolamina

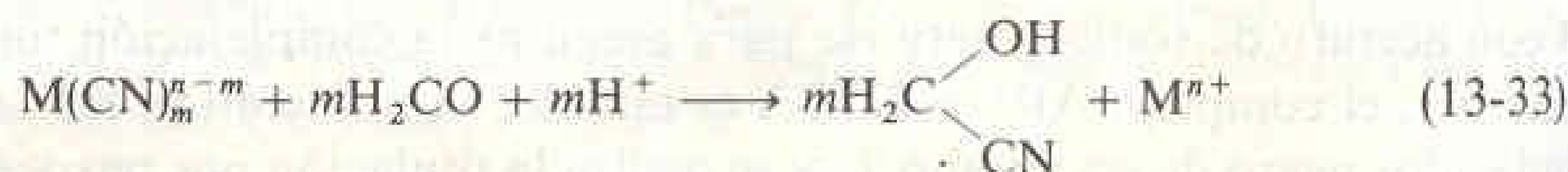
$HOCH_2CH(SH)CH_2SH$

2,3-Dimercaptopropanol

Un **agente enmascarante** es un reactivo que impide que algún constituyente del analito reaccione con el EDTA. Por ejemplo, el Al^{3+} reacciona con F^- para formar el complejo muy estable AlF_6^{3-}. El ion Mg^{2+} en una mezcla de Mg^{2+} y Al^{3+} puede titularse si primero se enmascara el Al^{3+} con F^-, de modo que sólo se deje que el Mg^{2+} reaccione con el EDTA.

El cianuro es un agente enmascarante común que forma complejos con Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^+ Ag^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Fe^{2+} y Fe^{3+}, pero no con Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} o Pb^{2+}. Cuando el cianuro se añade primero a una solución que contiene Cd^{2+} y Pb^{2+}, sólo el Pb^{2+} puede reaccionar con el EDTA. El fluoruro puede enmascarar Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} y Be^{2+}. La trietanolamina enmascara Al^{3+}, Fe^{3+} y Mn^{2+}, y el 2,3-dimercaptopropanol enmascara Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} y Pb^{2+}.

El **desenmascaramiento** se refiere a la liberación de un ion metálico unido a un agente enmascarante. Los complejos con cianuro pueden desenmascararse mediante tratamiento con formaldehído:

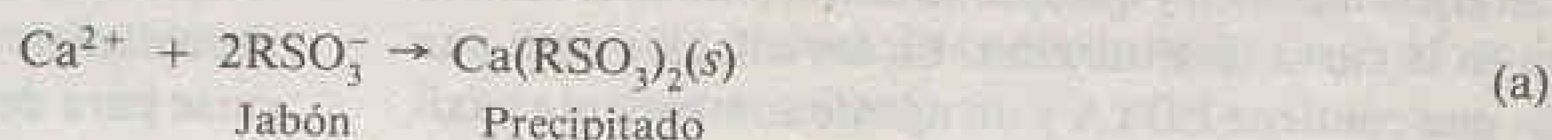


$$M(CN)_m^{n-m} + mH_2CO + mH^+ \longrightarrow mH_2C(OH)(CN) + M^{n+} \qquad (13\text{-}33)$$

Recuadro 13-2 DUREZA DEL AGUA

En hidrología, el término *dureza* se refiere a la concentración total de iones alcalinotérreos en el agua. Dado que las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} suelen ser mucho mayores que las de otros iones alcalinotérreos, la dureza puede igualarse a $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$, y comúnmente se expresa como el número equivalente de miligramos de $CaCO_3$ por litro. De este modo, si $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 1$ mM, podría decirse que la dureza es de 100 mg de $CaCO_3$ por litro porque 100 mg de $CaCO_3$ = 1 mmol de $CaCO_3$. El agua cuya dureza es menor de 60 mg de $CaCO_3$ por litro se considera "blanda". La *dureza individual* es la concentración individual de cada ion alcalinotérreo.

El resultado de la reacción de agua dura con jabón es una nata insoluble.



$$\underset{}{Ca^{2+}} + \underset{\text{Jabón}}{2RSO_3^-} \rightarrow \underset{\text{Precipitado}}{Ca(RSO_3)_2(s)} \qquad \text{(a)}$$

Para que el jabón pueda ejercer su acción limpiadora, antes debe consumirse una cantidad suficiente de él en la reacción con todo el Ca^{2+} y el Mg^{2+}. No se considera que el agua dura sea nociva para el consumo humano. Es benéfica para el riego, porque los iones alcalinotérreos tienden a flocular (agregar) las partículas coloidales del suelo, lo que incrementa la permeabilidad de éste al agua.

Para medir la dureza total, la muestra se trata con ácido ascórbico (o hidroxilamina) para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}, y con cianuro para enmascarar Fe^{2+}, Cu^+ y varios otros iones metálicos secundarios. La titulación con EDTA a pH 10 en tampón amoniacal indica la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+}. La concentración de Ca^{2+} puede determinarse por separado si la titulación se realiza a pH 13 sin amoniaco. A este pH, el $Mg(OH)_2$ precipita y es inaccesible al EDTA.

Los carbonátos insolubles se convierten en bicarbonatos solubles mediante un exceso de dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2(aq) \qquad \text{(b)}$$

El calentamiento convierte el bicarbonato en carbonato (liberando CO_2) y hace que precipita el $CaCO_3$. La reacción inversa a la (b) es la que forma una costra en el interior de las tuberías de calderas y calentadores de agua y termina por bloquearlas. La fracción de la dureza debida al $Ca(HCO_3)_2(aq)$ se llama *dureza temporal* porque este calcio se pierde (por precipitación de $CaCO_3$) con el calentamiento. La dureza debida a otras sales (principalmente $CaSO_4$ disuelto) se denomina *dureza permanente,* porque no se elimina con calentamiento.

La tiourea reduce Cu^{2+} a Cu^+ y enmascara Cu^+. El Cu^{2+} puede liberarse del complejo Cu(I)-tiourea desenmascarándolo con H_2O_2. La selectividad de las operaciones de enmascaramiento, desenmascaramiento y control del pH permite la determinación de componentes individuales en mezclas complejas de iones metálicos mediante titulaciones con EDTA.

Resumen

En una titulación complejométrica, la reacción entre el analito y el titulante es la formación de un complejo, cuya constante de equilibrio, K_f, se llama constante de formación. Los ligandos quelantes (denominados polidentados debido a que se unen al ion metálico mediante más de un átomo donador) forman complejos más estables que los ligandos monodentados. Este efecto quelato se debe a que la entropía de formación del complejo favorece más la unión con un ligando grande que con varios ligandos pequeños. Los valores de las constantes de formación de los complejos metálicos con los ácidos aminocarboxílicos polidentados sintéticos como el EDTA son grandes, por lo que estos últimos se utilizan ampliamente en química analítica.

Aunque el EDTA es un sistema hexaprótico, la constante de formación de los complejos se define en términos de la forma Y^{4-}. Dado que la fracción ($\alpha_{Y^{4-}}$) de EDTA libre en dicha forma depende del pH, la constante condicional de formación se define como $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}][EDTA]$. Esta constante describe la reacción hipotética $M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4}$, donde EDTA representa todas las formas de EDTA no combinado con el ion metálico. Los cálculos para las titulaciones son de tres tipos. Cuan-

do está presente un exceso de M^{n+} sin reaccionar, pM se calcula directamente a partir de $pM = -\log[M^{n+}]$. Cuanto hay un exceso de EDTA, se conocen $[MY^{4-n}]$ y [EDTA], de modo que $[M^{n+}]$ puede calcularse a partir de la constante condicional de formación. En el punto de equivalencia, la relación $[M^{n+}]$ = [EDTA] permite obtener $[M^{n+}]$. Las curvas de titulación con EDTA presentan un cambio más abrupto para valores crecientes de la constante de formación y a medida que se incrementa el pH. Para mantener los iones metálicos en solución, a veces son necesarios agentes complejantes auxiliares que compitan con el EDTA para combinarse con el ion metálico y que, por lo tanto, limiten el cambio abrupto en la curva de titulación. En los cálculos para una solución que contiene EDTA y un agente complejante auxiliar se utiliza una constante condicional de formación, definida como $K_f'' = \alpha_M \alpha_{Y^{4-}} K_f$, donde α_M es la fracción de ion metálico libre no complejada por el ligando auxiliar.

Para localizar los puntos finales se utilizan comúnmente indicadores de ion metálico (metalocrómicos), el electrodo de vidrio, electrodos selectivos de iones o el electrodo de mercurio. Cuando una titulación directa no es realizable debido a que el analito es inestable o reacciona lentamente con el EDTA, o no se dispone de un indicador apropiado, suelen ser factibles una titulación por retroceso con EDTA en exceso o una titulación por desplazamiento con $MgEDTA^{2-}$. El enmascaramiento se utiliza habitualmente para evitar las interferencias de ciertas especies en soluciones complejas. Los procedimientos de titulación indirecta con EDTA pueden aplicarse para determinar numerosos iones u otras especies que no reaccionan directamente con el reactivo.

Terminología

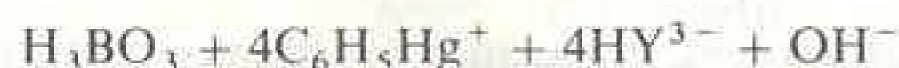
ácido de Lewis (*Lewis acid*)
agente complejante auxiliar (*auxiliary complexing agent*)
agente enmascarante (*masking agent*)
base de Lewis (*Lewis base*)
bloqueo (*blocking*)
constante condicional de formación (*conditional formation constant*)
constante de estabilidad (*stability constant*)
desenmascaramiento (*demasking*)
efecto quelato (*chelate effect*)
indicador de ion metálico (*metal ion indicator*)
ligando quelante (*chelating ligand*)
monodentado (*monodentate*)
polidentado (*multidentate*)
titulación complejométrica (*complexometric titration*)
titulación directa (*direct titration*)
titulación indirecta (*indirect titration*)
titulación por desplazamiento (*displacement titration*)
titulación por retroceso (*back titration*)

Ejercicios:

13-A. El ion potasio contenido en una muestra de 250.0 (± 0.1) mL de agua se precipita con tetrafenilborato de sodio:

$$K^+ + (C_6H_5)_4B^- \rightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

El precipitado se filtra, se lava y se disuelve en un solvente orgánico. El tratamiento de la solución orgánica con un exceso de Hg(II)-EDTA produce entonces la siguiente reacción:



$$4HgY^{2-} + (C_6H_5)_4B^- + 4H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^+ + 4HY^{3-} + OH^-$$

El EDTA liberado se titula con 28.73 (±0.03) mL de Zn^{2+} 0.043 7 (±0.000 1) M. Halle la concentración (y la incertidumbre absoluta) de K^+ en la muestra de partida.

13-B. Para titular una muestra problema de 25.00 mL que contiene Fe^{3+} y Cu^{2+} se requieren 16.06 mL de EDTA 0.050 83 M. Una muestra de 50.00 mL del problema se trata con NH_4F para enmascarar al Fe^{3+}. Después, el Cu^{2+} se reduce y se enmascara con tiourea. Con la adición de 25.00 mL de EDTA 0.050 83 M, el Fe^{3+} es desplazado de su complejo con fluoruro y se forma el complejo con EDTA. Para alcanzar el punto final de la titulación del exceso de EDTA con Pb^{2+} 0.018 83 M, se requieren 19.77 mL de este último. Halle la concentración de Cu^{2+} en la solución problema.

13-C. Calcule pGa^{3+} (hasta centésimos de unidad) en cada uno de los siguientes puntos de la titulación de 50.0 mL de EDTA 0.040 0 M con $Ga(NO_3)_3$ 0.080 0 M a pH 4.00:

(a) 0.1 mL (b) 5.0 mL (c) 10.0 mL
(d) 15.0 mL (e) 20.0 mL (f) 24.0 mL
(g) 25.0 mL (h) 26.0 mL (i) 30.0 mL

Grafique pGa^{3+} en función del volumen de titulante.

13-D. Calcule la concentración de H_2Y^{2-} en el punto de equivalencia del Problema 13-C.

13-E. Suponga que se titula Fe^{3+} 0.010 0 M con EDTA 0.005 00 M a pH 2.00.

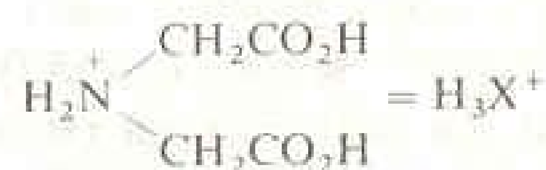
(a) ¿Cuál es la concentración del Fe^{3+} libre en el punto de equivalencia?

(b) ¿Qué valor tiene el cociente $[H_3Y^-]/[H_2Y^{2-}]$

en la solución cuando se ha efectuado el 63.7% de la titulación hasta el punto de equivalencia?

13-F. Una solución que contiene 20.0 mL de Co^{2+} 1.00 $\times 10^{-3}$ M en presencia de $C_2O_4^{2-}$ M 0.10 M a pH 9.00 se titula con EDTA 1.00 $\times 10^{-2}$ M. Utilizando las constantes de equilibrio de la Tabla 13-2 y el Apéndice I, calcule pCo^{2+} para los siguientes volúmenes de EDTA agregado: 0, 1.00, 2.00 y 3.00 mL. Considere que la concentración de $C_2O_4^{2-}$ es fija en 0.10 M. Esboce una gráfica de pCo^{2+} en función de volumen de EDTA agregado.

13-G. El ácido iminodiacético, abreviado H_2X en este problema, forma complejos 2:1 con muchos iones metálicos:



$$\alpha_{X^{2-}} = \frac{[X^{2-}]}{[H_3X^+] + [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}]}$$

$$Cu^{2+} + 2X^{2-} \rightleftharpoons CuX_2^{2-} \qquad K = 3.5 \times 10^{16}$$

Un volumen de 25.00 mL de una solución que contiene ácido iminodiacético 0.120 M, tamponada a pH 7.00, se titula con 25.0 mL de Cu^{2+} 0.050 0 M. Sabiendo que a pH 7.00 se tiene $\alpha_{X^{2-}} = 4.6 \times 10^{-3}$, calcule la concentración de Cu^{2+} en la solución resultante.

Problemas

A13-1. Explique por qué el cambio de rojo a azul en la Reacción 13-30 ocurre súbitamente en el punto de equivalencia en vez de ocurrir de manera gradual en el transcurso de toda la titulación.

A13-2. Indique cuatro métodos para detectar el punto final de una titulación con EDTA.

A13-3. Enuncie tres circunstancias en las que es necesaria una titulación por retroceso con EDTA.

A13-4. Exprese con palabras lo que significa $\alpha_{Y^{4-}}$. Calcule su valor para el EDTA a
(a) pH 3.50 (b) pH 10.50

A13-5. Se titula ion calcio con EDTA a pH 11 utilizando calmagita como indicador (Tabla 13-3). ¿Cuál es la principal especie de la calmagita a pH 11? ¿Qué color se observa antes del punto de equivalencia? ¿y después?

A13-6. Explique qué se hace en una titulación por desplazamiento y dé un ejemplo.

A13-7. Explique el objeto de utilizar un agente complejante auxiliar y dé un ejemplo de su uso.

A13-8. Dé un ejemplo del uso de un agente enmascarante.

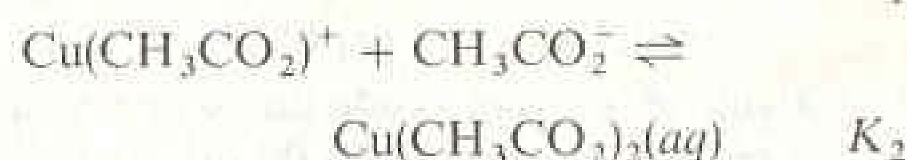
A13-9. ¿Cuántos mililitros de EDTA 0.050 0 M se requieren para reaccionar con 50.0 mL de Ca^{2+} 0.010 0 M? ¿y con 50.0 mL de Al^{3+} 0.010 0?

A13-10. Un volumen de 50.0 mL de EDTA que contiene Ni^{2+} se trata con 25.0 mL de EDTA 0.050 0 M para complejar todo el Ni^{2+} y dejar un exceso de EDTA en la solución. Este exceso de EDTA se titula entonces por retroceso, y para ello se requieren 5.00 mL de Zn^{2+} 0.050 0 M. ¿Cuál era la concentración de Ni^{2+} en la solución de partida?

A13-11. El ion M^{n+} se titula con EDTA como se presenta en la ecuación 13-11. La solución inicial está constituida por 100.0 mL del ion metálico 0.050 0 M, y tamponada a pH 9.00. La concentración del EDTA titulante es 0.050 0 M.
(a) ¿Cuál es el volumen equivalente expresado en mililitros?
(b) Calcule la concentración del ion metálico libre cuando $V = \frac{1}{2} V_e$.
(c) ¿Qué fracción ($\alpha_{Y^{4-}}$) del EDTA libre se encuentra en la forma Y^{4-} a pH 9.00?
(d) La constante de formación (K_f en la ecuación 13-6) es igual a $10^{12.00}$. Calcule el valor de la constante condicional de formación K'_f ($= \alpha_{Y^{4-}} K_f$).
(e) Calcule la concentración de ion metálico libre a $V = V_e$.
(f) ¿Cuál es la concentración de ion metálico libre cuando $V = 1.100 V_e$?

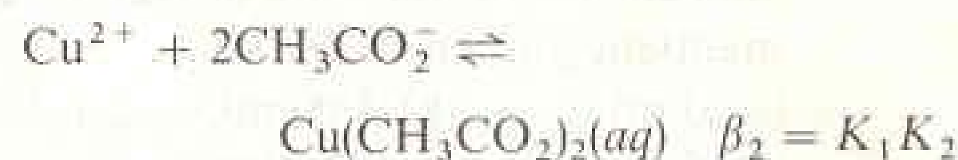
A13-12. Según el Apéndice I, el Cu^{2+} forma dos complejos con el acetato:

$$Cu^{2+} + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)^+ \qquad K_1(=\beta_1)$$



$$Cu(CH_3CO_2)^+ + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2(aq) \qquad K_2$$

(a) Halle el valor de β_2 para la reacción



$$Cu^{2+} + 2CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2(aq) \qquad \beta_2 = K_1K_2$$

(b) Se prepara 1.00 L de solución mezclando 1.00 $\times 10^{-4}$ mol de $Cu(ClO_4)_2$ y 0.100 mol de CH_3CO_2Na. Utilice la ecuación 13-27 para hallar la fracción de cobre en la forma Cu^{2+}.

13-13. Calcule pCo^{2+} en cada uno de los siguientes puntos de la titulación de 25.00 mL de Co^{2+} 0.020 26 M con EDTA 0.038 55 M a pH 6.00:
(a) 12.00 mL (b) V_e (c) 14.00 mL

13-14. Para titular una alícuota de 50.0 mL de una solución que contiene 0.450 g de $MgSO_4$ en 0.500 L, se requieren 37.6 mL de una solución de EDTA. ¿Cuántos miligramos de $CaCO_3$ reaccionarán con 1.00 mL de esta solución de EDTA?

13-15. Una muestra problema de 1.000 mL que contiene Co^{2+} y Ni^{2+} se trata con 25.00 mL de EDTA 0.038 72 M. La titulación por retroceso con Zn^{2+} 0.021 27 M a pH 5.00 requiere 23.54 mL para alcanzar el punto final del anaranjado de xilenol. Un volumen de 2.000 mL del problema se hace pasar por una columna de intercambio iónico que retrasa más al Co^{2+} que al Ni^{2+}. El ion Ni^{2+} que atraviesa la columna se trata con 25.00 mL de EDTA 0.038 72 M, y se requieren 25.63 mL de Zn^{2+} 0.021 27 M para titular por retroceso el exceso de EDTA. El ion Co^{2+} se eluye después, y también se trata con 25.00 mL de EDTA 0.038 72 M. ¿Cuántos mililitros de Zn^{2+} 0.021 27 M se requieren en la titulación por retroceso?

13-16. Considere la titulación de 25.0 mL de $MnSO_4$ 0.020 0 M con EDTA 0.010 0 M en una solución tamponada a pH 8.00. Calcule pMn^{2+} para los siguientes volúmenes de EDTA agregado:
(a) 0 mL (b) 20.0 mL (c) 40.0 mL
(d) 49.0 mL (e) 49.9 mL (f) 50.0 mL
(g) 50.1 mL (h) 55.0 mL (i) 60.0 mL

13-17. Utilizando los mismos volúmenes que en el Problema 13-16, calcule pCa^{2+} para la titulación de 25.00 mL de EDTA 0.020 00 M con $CaSO_4$ 0.010 00 M a pH 10.00.

13-18. Calcule la molaridad de HY^{3-} en una solución que se prepara mezclando 10.00 mL de $VOSO_4$ 0.010 0 M, 9.90 mL de EDTA 0.010 0 M y 10.0 mL de tampón con pH 4.00.

13-19. Considere la deducción de la fracción α_M en las ecuaciones 13-22 a 13-27.
(a) Deduzca expresiones análogas a la ecuación 13-27 para las fracciones α_{ML} y α_{ML_2}.
(b) Calcule los valores de α_{ML} y α_{ML_2} para las condiciones del problema A13-12.

13-20. Calcule pCu^{2+} para cada uno de los siguientes puntos en la titulación de 50.00 mL de Cu^{2+} 0.001 00 M con EDTA 0.001 00 M a pH 11.00 en una solución cuya concentración de NH_3 de algún modo se mantiene *fija* en 0.100 M:
(a) 0 mL (b) 1.00 mL (c) 45.00 mL
(d) 50.00 mL (e) 55.00 mL

13-21. Un volumen de 50.0 mL de una solución que contiene Ni^{2+} y Zn^{2+} se trata con 25.00 mL de EDTA 0.045 2 M a fin de complejar todo el metal en solución. El exceso de EDTA sin reaccionar requiere 12.4 mL de Mg^{2+} 0.012 3 M para que reaccione completamente. A continuación se añade un exceso de 2,3-dimercapto-1-propanol para desplazar el EDTA de su complejo con el cinc. Se requiere un volumen adicional de 29.2 mL de Mg^{2+} para reaccionar con el EDTA liberado. Calcule la molaridad de Ni^{2+} y Zn^{2+} en la solución de partida.

13-22. El ion cianuro puede determinarse indirectamente por titulación con EDTA. Una cantidad conocida y en exceso de Ni^{2+} se añade al cianuro para formar tetracianoniquelato:

$$4CN^- + Ni^{2+} \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

Cuando el exceso de Ni^{2+} se titula con EDTA patrón, el $Ni(CN)_4^{2-}$ no reacciona. En un análisis de cianuro, 12.7 mL de la solución de cianuro se tratan con 25.0 mL de solución patrón que contiene un exceso de Ni^{2+} para formar el tetracianoniquelato. La titulación del exceso de Ni^{2+} requiere 10.1 mL de EDTA 0.013 0 M. En otro experimento, se requieren 39.3 mL de EDTA 0.013 0 M para reaccionar con 30.0 mL de la solución patrón de Ni^{2+}. Calcule la molaridad de CN^- en los 12.7 mL de la muestra problema.

13-23. Se determina ion sulfuro por titulación indirecta con EDTA. A una solución con 25.00 mL de $Cu(ClO_4)_2$ 0.043 32 M y 15 mL de un tampón de acetato 1 M (pH 4.5) se añaden 25.00 mL de una solución problema de sulfuro, procurando una vigorosa agitación. El CuS precipitado se filtra y se lava con agua caliente. A continuación se añade amoniaco al filtrado (el cual contiene un exceso de Cu^{2+}) hasta que aparece el color azul del $Cu(NH_3)_4^{2+}$. La titulación con EDTA 0.039 27 M requiere 12.11 mL para alcanzar el punto final con el indicador murexida. Calcule la molaridad del sulfuro en el problema.

13-24. Una mezcla de Mg^{2+}, Mn^{2+} y Zn^{2+} se analiza de la siguiente manera: la muestra de 25.00 mL se trata con 0.25 g de $NH_3OH^+Cl^-$ (cloruro de hidroximetilamonio, agente reductor que mantiene al manganeso en el estado de oxidación II), 10 mL de tampón amoniacal (pH 10) y algunas gotas del indicador negro de eriocromo T; luego se diluye para tener un volumen de 100 mL. Se calienta a 40°C y se titula con 39.98 mL de EDTA 0.045 00 M hasta obtener el color azul como punto final. A continuación se agregan 2.5 g de NaF para desenmascarar el Mg^{2+} de su complejo con el EDTA. La titulación completa del EDTA liberado requiere 10.26 mL de una solución patrón de Mn^{2+} 0.020 65 M. Después de alcanzar este segundo punto final, se agregan 5 mL de solución acuosa de KCN al 15% (p/p) para desplazar al Zn^{2+} de su complejo con el EDTA. Para titular ahora el EDTA liberado, se requieren 15.47 mL de solución patrón de Mn^{2+} 0.020 65 M. Calcule la masa (en mg) de cada metal (Mn^{2+}, Mg^{2+} y Zn^{2+}) en la muestra problema de 25.00 mL.

13-25. En una titulación con EDTA se utiliza violeta de pirocatecol (Tabla 13-3) como indicador metalocrómico. El procedimiento es como sigue:

1. Se agrega una cantidad conocida y en exceso de EDTA a la solución problema del ion metálico.

2. Se ajusta el pH con un tampón adecuado.
3. El exceso de agente quelante se titula por retroceso con una solución patrón de Al^{3+}.

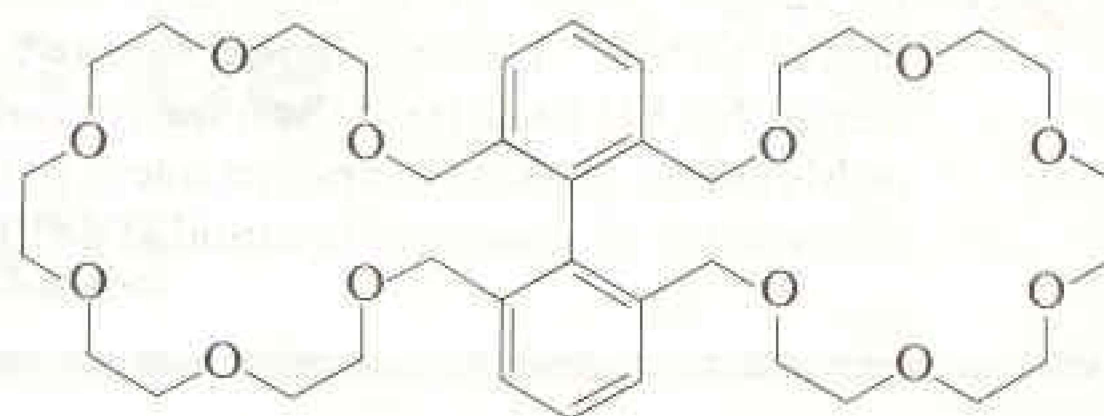
De los siguientes intervalos de pH de indicadores, seleccione el más adecuado, y señale el cambio de color que debe observarse en el punto final. Justifique su respuesta.

(a) pH 6 a 7 (b) pH 7 a 8
(c) pH 8 a 9 (d) pH 9 a 10

13-26. *Determinación indirecta de cesio con EDTA.*[†] El ion cesio no forma un complejo estable con el EDTA, pero puede analizarse agregando un exceso conocido de $NaBiI_4$ en ácido acético concentrado frío que contenga un exceso de NaI. El $Cs_3Bi_2I_9$ se precipita, se filtra y se retira. El exceso de BiI_4^-, amarillo, se titula con EDTA. El punto final se alcanza cuando desaparece el color amarillo. (En la reacción se utiliza tiosulfato de sodio para evitar que el I^- que se libera sea oxidado a I_2 acuoso, amarillo, por el O_2 atmosférico.) La precipitación es bastante selectiva en favor del Cs^+. Los iones Li^+, Na^+, K^+ y pequeñas concentraciones de Rb^+ no interfieren, aunque sí lo hace el ion Tl^+. Supóngase que 25.00 mL de problema que contiene Cs^+ se tratan con 25.00 mL de $NaBiI_4$ 0.086 40 M, y que el BiI_{4-} que no reacciona requiere 4.24 mL de EDTA 0.043 7 M para la titulación completa. Halle la concentración de Cs^+ en la solución problema.

13-27. *Tampones de iones metálicos.* De manera análoga a como ocurre en el caso de un tampón del ion hidrógeno, un tampón de ion metálico tiende a mantener constante la concentración en solución de un ion metálico particular. Una mezcla del ácido HA y su base conjugada A^- es un tampón del ion hidrógeno que mantiene un valor de pH definido por la ecuación $K_a = [A^-][H^+]/[HA]$. Una mezcla de CaY^{2-} y Y^{4-} funciona como tampón de Ca^{2+}, regido por la ecuación $1/K'_f = [EDTA][Ca^{2+}]/[CaY^{2-}]$. ¿Cuántos gramos de $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ (P.F. 372.23) deben mezclarse con 1.95 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (P.F. 200.12) en un matraz volumétrico de 500 mL para tener un tampón de $pCa^{2+} = 9.00$ a pH 9.00?

13-28. *Interacciones alostéricas.* La molécula representada a continuación posee dos grandes anillos con átomos de oxígeno susceptibles de unirse a átomos metálicos, uno en cada anillo.



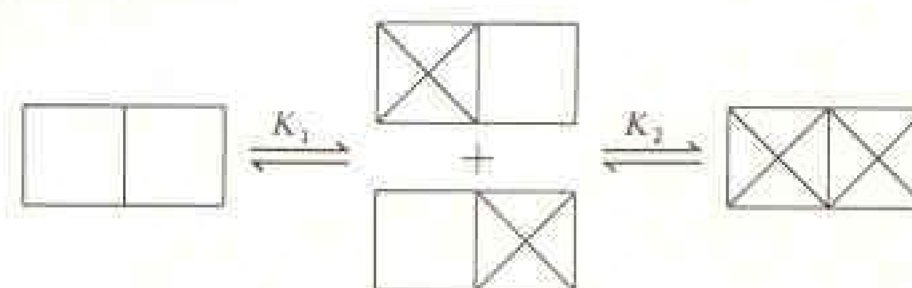
Designando L a la molécula, es posible representar las reacciones de formación de complejos como

$$L + M \rightleftharpoons LM \qquad K_1 = \frac{[LM]}{[L][M]} \qquad (A)$$

$$LM + M \rightleftharpoons LM_2 \qquad K_2 = \frac{[LM_2]}{[LM][M]} \qquad (B)$$

Si la formación de complejo en un sitio influye sobre la formación de complejo en otro sitio, se dice que existe una *interacción alostérica* entre los sitios. Si la formación de complejo en un sitio hace más favorable la formación de complejo en el otro sitio que en ausencia del primer complejo, se dice que existe *cooperatividad positiva* entre los sitios. Si la formación de complejo en un sitio hace menos favorable la formación de complejo en el otro sitio, se tiene una *cooperatividad negativa* entre los sitios. Si no existe interacción entre los sitios, se dice que la formación de complejo *no es cooperativa.* Esto significa que un catión metálico en un sitio no influye sobre la formación de complejos en el otro sitio.

Se determina que la formación de complejo entre $Hg(CF_3)_2$ y la molécula anterior en solución bencénica se caracteriza por $K_1 = 4.0((\pm 0.1)K_2$.[†] Demuestre que $K_1 = 4K_2$ corresponde a la formación de complejo no cooperativa. *Sugerencia:* Si los dos sitios de formación de complejos se representan como ▭▭, el equilibrio puede representarse en la forma:



donde ☒ representa el metal unido en un sitio. En la formación de complejo no cooperativa, las cuatro especies ▭▭, ☒▭, ▭☒ y ☒☒ deben tener la misma población cuando el ligando se encuentra saturado al 50% con el metal.

[†] En un artículo de revisión de I. M. Yurist, M. M. Talmud y P. M. Zaitsev, *J. Anal. Chem.*, **42**, 911 (1987), se describen numerosas titulaciones indirectas con EDTA de iones monovalentes.

[†] J. Rebek, Jr., T. Costello, L. Marshall, R. Wattley, R. C. Gadwood y K. Onan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 7481 (1985).

13-29. *Un rompecabezas.* ¿Cuál es el valor del cociente $[MgY^{2-}]/[NaY^{3-}]$ en una solución preparada mezclando Na_2EDTA 0.100 M con un volumen igual de $Mg(NO_3)_2$ 0.100 M? Suponga que el pH es suficientemente alto para que la cantidad de EDTA no combinado sea despreciable. Se puede abordar el problema apreciando que casi todo el Mg^{2+} estará unido al EDTA, y que casi todo el Na^{2+} estará libre.

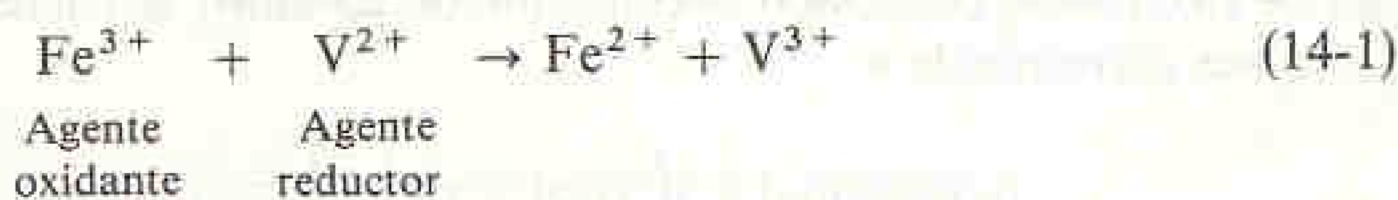
14 Fundamentos de Electroquímica

En una de las principales ramas de la química analítica se hace uso de mediciones eléctricas con fines analíticos. En este capítulo se repasan los conceptos básicos de electricidad y de celdas electroquímicas. Los principios que se desarrollan constituyen las bases para considerar, en los cuatro capítulos que siguen, las mediciones potenciométricas, el análisis electrogravimétrico y coulombimétrico, la polarografía y los métodos amperométricos.

14-1 CONCEPTOS BÁSICOS

Una reacción redox implica la transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se **oxida** cuando *pierde electrones,* y se **reduce** cuando *gana electrones*. Un **agente oxidante,** o simplemente **oxidante,** toma electrones de otra sustancia y se reduce. Un **agente reductor,** o simplemente **reductor,** cede electrones a otra sustancia y en este proceso se oxida. En la reacción

Oxidación: pérdida de electrones
Reducción: ganancia de electrones
Agente oxidante: el que acepta electrones
Agente reductor: el que cede electrones



$$\underset{\text{Agente oxidante}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Agente reductor}}{V^{2+}} \rightarrow Fe^{2+} + V^{3+} \quad (14\text{-}1)$$

El agente oxidante es el Fe^{3+}, puesto que toma un electrón del V^{2+}. El V^{2+} es el agente reductor, puesto que cede un electrón al Fe^{3+}. Cuando la reacción procede de izquierda a derecha, el Fe^{3+} se reduce y el V^{2+} se oxida. En el Apéndice D se presenta un repaso sobre números de oxidación y balanceo de ecuaciones redox.

Relaciones entre Química y Electricidad

Cuando los electrones que participan en una reacción redox pueden hacerse fluir por un circuito eléctrico, es posible obtener información acerca de la reacción estudiando el circuito. En la Reacción 14-1, debe transferirse un electrón para oxidar un ion V^{2+} y reducir un ion Fe^{3+}. Si se sabe cuántos moles de electrones se transfieren de V^{2+} a Fe^{3+}, entonces se sabe cuántos moles de producto se han formado.

La *cantidad* de electrones que provienen de una reacción es proporcional a la cantidad de analito que reaccionó.

La fuerza electromotriz (o tensión eléctrica) generada por una celda en la cual ocurre la Reacción 14-1 se relaciona con el cambio de energía libre que se produce cuando se transfieren electrones de V^{2+} a Fe^{3+}. Por ejemplo, el cambio de ener-

La tensión eléctrica (diferencia de potencial) depende de la naturaleza y de las concentraciones de reactivos y productos.

gía libre sería distinto si los electrones se transfirieran de Sn^{2+} a Fe^{3+}. En técnicas como la polarografía, la tensión eléctrica puede utilizarse para identificar las sustancias reaccionantes. La tensión también está relacionada con las cantidades de reactivos y productos presentes, como se examinará cuando se aborde el estudio de la ecuación de Nernst (Secc. 14-4).

Mediciones Eléctricas

Carga Eléctrica

Constante de Faraday (F): 96 485.309 C/mol

La carga eléctrica, designada q, se mide en coulombs, con símbolo C. La carga del electrón es $1.602\,177\,33 \times 10^{-19}$ C. Un mol de electrones tiene carga de $9.648\,530\,9 \times 10^4$ C; este número se denomina **constante de Faraday** y se le asigna el símbolo F. La relación entre la cantidad de electricidad expresada en coulombs y la cantidad de materia expresada en moles es por tanto

$$q = n \cdot F$$

$$\text{Coulombs} = \text{moles} \cdot \frac{\text{coulombs}}{\text{mol}} \tag{14-2}$$

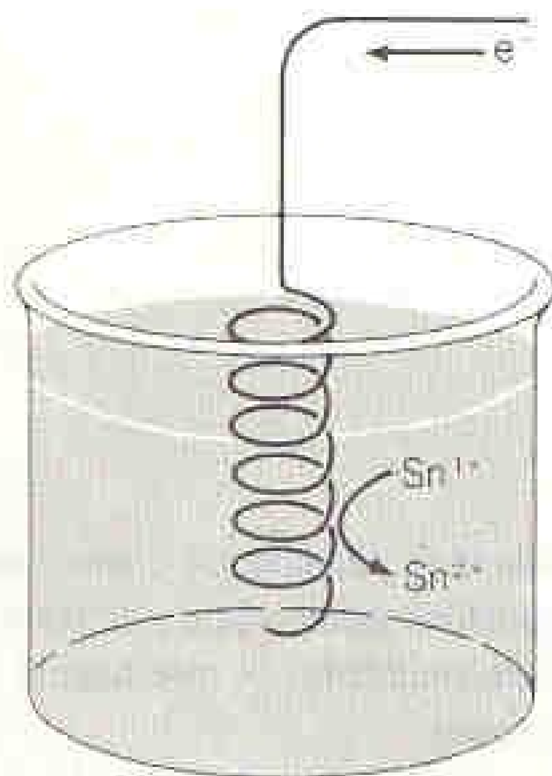


Figura 14-1
Flujo de electrones en un alambre de platino enrollado, en el que los iones Sn^{4+} se reducen a iones Sn^{2+}. Este proceso no podría ocurrir por sí solo, puesto que no se tiene un circuito completo. Para que el Sn^{4+} se reduzca sobre este electrodo de Pt, alguna otra especie debe oxidarse en algún otro lugar.

EJEMPLO: Relación entre Coulombs y Cantidad Reaccionante

Si en la Reacción 14-1 se reducen 5.585 g de Fe^{3+}, ¿qué cantidad de electricidad (expresada en Coulombs) ha debido transferirse de V^{2+} a Fe^{3+}?

Primero se encuentra que 5.585 g de Fe^{3+} equivalen a 0.100 0 mol de Fe^{3+}. Puesto que en la Reacción 14-1 cada ion Fe^{3+} requiere un electrón, debe haberse transferido 0.100 0 mol de electrones. Utilizando la constante de Faraday, se encuentra que 0.100 0 mol de electrones corresponde a

$$(0.100\,0 \text{ mol e}^-)\left(9.649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}\right) = 9.649 \times 10^3 \text{ C}$$

Corriente Eléctrica

1 A = 1 C/s

La cantidad de carga eléctrica que fluye por unidad de tiempo en un circuito se llama **corriente eléctrica.** La unidad de corriente es el **ampere,** con símbolo A. Una corriente de 1 A representa la carga que pasa por un punto de un circuito a razón de un coulomb por segundo (1 C/s).

EJEMPLO: Relación entre Corriente y Velocidad de Reacción

Supóngase que se establece una circulación de electrones por un alambre de platino sumergido en una solución que contiene Sn^{4+} (Fig. 14-1), el cual se reduce a Sn^{2+} a velocidad constante de 4.24 mmol/h. ¿Qué intensidad de corriente eléctrica fluye hacia la solución?

Para reducir *un* ion Sn^{4+} se requieren *dos* electrones:

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$$

Si el Sn^{4+} reacciona a una velocidad de 4.24 mmol/h, los electrones circulan a razón de 2(4.24) = 8.48 mmol/h, lo que corresponde a

$$\frac{8.48\ \text{mmol/h}}{3\,600\ \text{s/h}} = 2.356 \times 10^{-3}\ \text{mmol/s} = 2.356 \times 10^{-6}\ \text{mol/s}$$

Para evaluar la intensidad de la corriente, los moles de electrones por segundo se convierten a coulombs por segundo:

$$\text{Corriente} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}} = \frac{q}{\text{s}} = \frac{nF}{\text{s}} = \frac{n}{\text{s}}F = \frac{\text{moles}}{\text{segundo}} \cdot F$$

$$= \left(2.356 \times 10^{-6}\ \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(9.649 \times 10^{4}\ \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right) = 0.227\ \frac{\text{C}}{\text{s}} = 0.227\ \text{A}$$

Una corriente de 0.227 A también puede expresarse como 227 mA (miliamperes).

En el ejemplo anterior se utilizó un electrodo de platino. Un **electrodo** es cualquier dispositivo que conduce electrones hacia o desde las especies químicas implicadas en una reacción redox. El platino se utiliza a menudo como conductor *inerte;* no participa en la reacción química redox excepto como conductor de electrones.

Potencial Eléctrico, Trabajo y Energía Libre

La diferencia de **potencial eléctrico** entre dos puntos es una medida del trabajo requerido (o realizable) cuando una carga eléctrica se desplaza de un punto a otro. El símbolo E denota la diferencia de potencial (o tensión eléctrica) medida en **volts** (V). El trabajo tiene la dimensión de energía, cuya unidad es el joule (J).

Se requiere energía para acercar cargas del mismo signo. Se libera energía cuando se aproximan cargas de signo contrario.

Cuando una carga, q, es desplazada por una diferencia de potencial, E, el trabajo efectuado es

$$\text{Trabajo} = E \cdot q \qquad (14\text{-}3)$$

$$\text{Joules} = \text{volts} \cdot \text{coulombs}$$

Se gana o se pierde un **joule** de energía cuando una carga de un *coulomb* se desplaza por una diferencia de potencial de un volt. La ecuación 14-3 indica que un volt equivale a un joule/coulomb.

1 V = 1 J/C

EJEMPLO: Trabajo Eléctrico

¿Qué cantidad de trabajo se requiere para desplazar 2.36 mol de electrones a través de una diferencia de potencial de 1.05 V?

Para aplicar la ecuación 14-3 es necesario convertir los moles de electrones en carga expresada en coulombs. La relación es simplemente

$$q = nF = (2.36 \times 10^{-3}\ \text{mol})(9.649 \times 10^{4}\ \text{C/mol}) = 2.277 \times 10^{2}\ \text{C}$$

El trabajo requerido es

$$\text{Trabajo } E \cdot q = (1.05 \text{ V})(2.277 \times 10^2 \text{ C}) = 239 \text{ J}$$

A mayor diferencia de potencial (tensión eléctrica) entre dos puntos, mayor fuerza se ejerce sobre la partícula cargada que circula entre esos puntos. Una batería de 12 V "empuja" los electrones en un circuito con una fuerza ocho veces mayor que una pila seca de 1.5 V.

Véase una breve exposición sobre ΔG en el Cap. 5.

El cambio de energía libre, ΔG, para una reacción química realizada reversiblemente a temperatura y presión constantes, es igual al trabajo eléctrico máximo que la reacción puede efectuar sobre sus alrededores.

$$\text{Trabajo} = -\Delta G \qquad (14\text{-}4)$$

En la ecuación 14-4, el signo negativo indica que la energía libre de un sistema disminuye cuando el trabajo realizado sobre los alrededores es positivo.

Combinando las ecuaciones 14-2, 14-3 y 14-4 se obtiene una relación de importancia capital en química:

$$\text{A}G = -\text{ trabajo} = -E \cdot q$$

Relación entre energía libre y potencial eléctrico:

$$\text{A}G = -nFE$$

$$\boxed{\Delta G = -nFE} \qquad (14\text{-}5)$$

La ecuación 14-5 relaciona el cambio de energía libre de una reacción y la diferencia de potencial eléctrico que aquélla puede generar.

Ley de Ohm

La corriente, I, que circula en un circuito es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada en sus terminales e inversamente proporcional a la **resistencia eléctrica**, R, del circuito.

Ley de Ohm: $I = E/R$. Cuanto mayor sea la diferencia de potencial, tanto mayor será la corriente que circula. Cuanto más grande sea la resistencia, tanto menos corriente circulará.

$$\boxed{I = \frac{E}{R}} \qquad (14\text{-}6)$$

La unidad de resistencia eléctrica es el ohm, cuyo símbolo es la letra griega Ω (omega mayúscula). Una corriente de 1 A circulará por un circuito en cuyas terminales la diferencia de potencial sea de 1 V si la resistencia del circuito es de 1 Ω.

Potencia Eléctrica

La **potencia**, P, es igual al trabajo efectuado por unidad de tiempo. La unidad SI para la potencia es J/s, mejor conocida como **watt** (W).

$$P = \frac{\text{trabajo}}{\text{s}} = \frac{E \cdot q}{\text{s}} = E \cdot \frac{q}{\text{s}} \qquad (14\text{-}7)$$

Puesto que q/s representa la corriente, I, es posible escribir

$$P = E \cdot I \tag{14-8}$$

Potencia (watts) = trabajo (joules) sobre tiempo (segundos)

$$P = E \cdot I = (IR) \cdot I = I^2R$$

$$P = E \cdot I = E \cdot \frac{E}{R} = \frac{E^2}{R}$$

Una celda capaz de suministrar 1 A a una diferencia de potencial de 1 V tiene potencia de salida de 1 W.

EJEMPLO: Aplicación de la Ley de Ohm

En la Fig. 14-2 se presenta el esquema de un circuito muy simple. La batería genera una diferencia de potencial de 3.0 V y la resistencia del resistor es de 100 Ω. Se supone que la resistencia de los conductores que conectan la batería con el resistor es despreciable. ¿Qué intensidad de corriente y qué potencia proporciona la batería al circuito?

La corriente que circula en este circuito es

$$I = \frac{E}{R} = \frac{3.0\ \text{V}}{100\ \Omega} = 0.030\ \text{A} = 30\ \text{mA}$$

La potencia de la batería debe ser

$$P = E \cdot I = (3.0\ \text{V})(0.030\ \text{A}) = 90\ \text{mW}$$

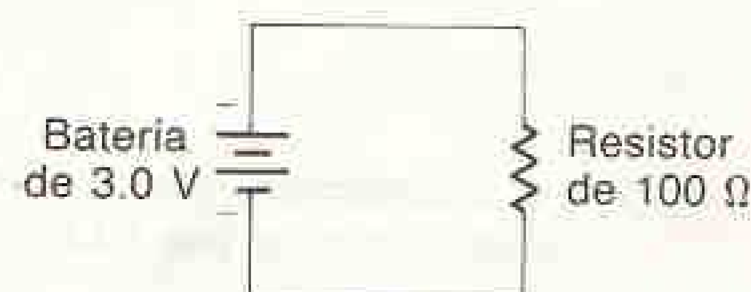


Figura 14-2
Un circuito eléctrico simple constituido por una batería y un resistor.

¿Qué ocurre con la energía necesaria para poner en movimiento los electrones en el circuito de la Fig. 14-2? Idealmente, el resistor es el único lugar en que se pierde energía. *La energía aparece como calor disipado en el resistor*. La potencia (90 mW) es igual a la rapidez con que se produce calor en dicha parte del circuito.

14-2 CELDAS GALVÁNICAS

Una **celda galvánica** (también llamada celda voltaica o electrocelda) es aquella en la que una reacción química *espontánea* genera una tensión eléctrica. Para lograrlo, uno de los reactivos debe oxidarse y otro debe reducirse. No debe haber contacto entre ambos, pues de lo contrario los electrones fluirían directamente del agente reductor al agente oxidante. El oxidante y el reductor están físicamente separados, y los electrones son forzados a circular por un circuito externo para ir de un reactivo al otro.

En una celda galvánica, una reacción química espontánea genera electricidad.

Funcionamiento de una Electrocelda

En la Fig. 14-3 se presenta una celda galvánica constituida por dos electrodos sumergidos en una solución acuosa de $CdCl_2$ 0.016 7 M. Uno de los electrodos es una tira de cadmio; el otro es una tira de plata recubierta de AgCl sólido. Las reacciones químicas que se producen en esta celda son

Oxidación: $Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^-$ (14-9)

Reducción: $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$ (14-10)

Reacción neta: $Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$ (14-11)

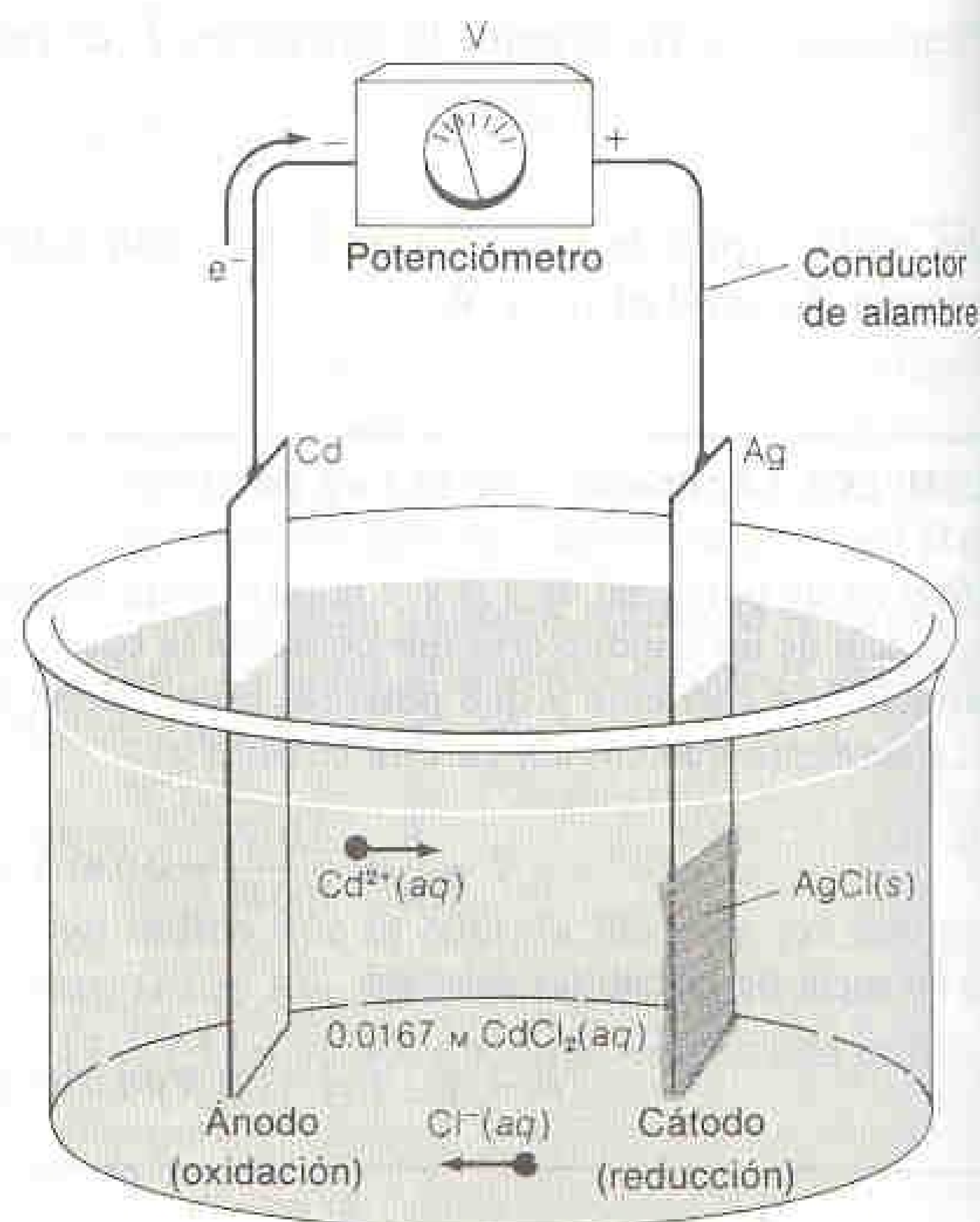


Figura 14-3
Una celda galvánica simple. El potenciómetro es un dispositivo para medir la diferencia de potencial.

La reacción global (o neta) consta de una reacción de oxidación y una reacción de reducción, cada una de las cuales se llama **semirreacción.** Ambas semirreacciones se expresan con la misma cantidad de electrones, de modo que cuando se suman el resultado no incluye electrones libres.

La oxidación de Cd metálico —para producir $Cd^{2+}(aq)$— proporciona electrones que circulan a través del circuito hasta el electrodo de plata, como se presenta en la Fig. 14-3. En la superficie del electrodo de plata, el ion Ag^+ (procedente del AgCl) se reduce a Ag(*s*). El cloruro del AgCl permanece en la solución. El cambio de energía libre para la Reacción 14-11 es de −150 kJ por mol de Cd. Es la energía liberada por esta reacción espontánea la que proporciona la fuerza electromotriz (tensión generada) que impulsa la circulación de los electrones en el circuito.

Recuérdese que ΔG es negativo en el caso de las reacciones espontáneas.

EJEMPLO: Fuerza Electromotriz Generada por una Reacción Química

Calcular la fuerza electromotriz que podría medirse con un potenciómetro en la Fig. 14-3.

Puesto que ΔG = −150 kJ/mol de Cd, puede utilizarse la ecuación 14-5 (donde n es el número de moles de electrones transferidos en la reacción global balanceada) para escribir

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-150 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \text{ mol})\left(9.649 \times 10^4 \dfrac{\text{C}}{\text{mol}}\right)}$$

$$= +0.777 \text{ J/C} = +0.777 \text{ V}$$

Una reacción química espontánea (ΔG negativo) proporciona una *fuerza electromotriz positiva.*

Ánodo y Cátodo

Los químicos llaman ánodo al electrodo en que ocurre la oxidación. El cátodo es el electrodo en el que se verifica la *reducción*. En la Fig. 14-3, Cd es el ánodo porque es el que se oxida ($Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$) y Ag es el cátodo, porque es en su superficie donde ocurre la reducción ($2AgCl + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-$).

Ánodo ↔ oxidación
Cátodo ↔ reducción

Puente Salino

Consideremos la celda de la Fig. 14-4, en la cual las reacciones deben ser

Ánodo: $$Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^- \qquad (14\text{-}12)$$

Cátodo: $$2Ag^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad (14\text{-}13)$$

Reacción neta: $$Cd(s) + 2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s) \qquad (14\text{-}14)$$

La Reacción 14-14 es espontánea, pero ninguna corriente circulará por el circuito debido a que los iones Ag^+ no son obligados a reducirse en el electrodo de plata. Los iones Ag^+ en la solución pueden reaccionar directamente con la superficie del $Cd(s)$, de modo que ocurre la Reacción 14-4 sin paso de electrones a través del circuito.

La celda representada en la Fig. 14-4 está en *cortocircuito*.

Correcto. Si se intenta separar las dos sustancias reaccionantes, como en la Fig. 14-5, ahora los electrones circularán en el circuito durante un breve instante mientras se inicia la Reacción 14-4. Sin embargo, después de ese instante habrá una carga negativa en la semicelda de la derecha (puesto que los electrones van hacia ella) y una carga positiva en la semicelda de la izquierda (puesto que los electrones salen de ésta). El exceso de carga negativa del lado derecho repelerá los electrones

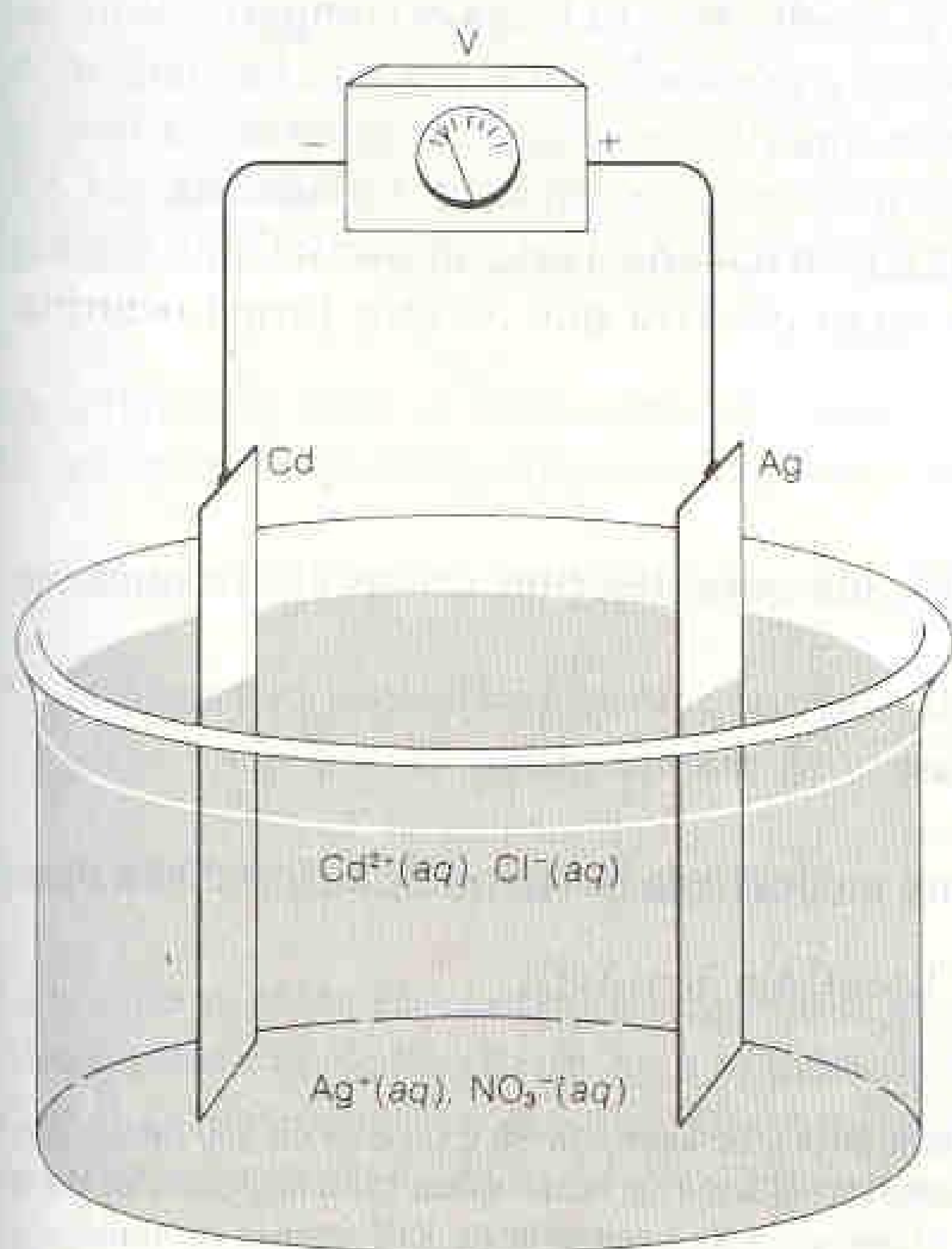


Figura 14-4
Una electrocelda que no puede funcionar. La solución contiene $CdCl_2$ y $AgNO_3$.

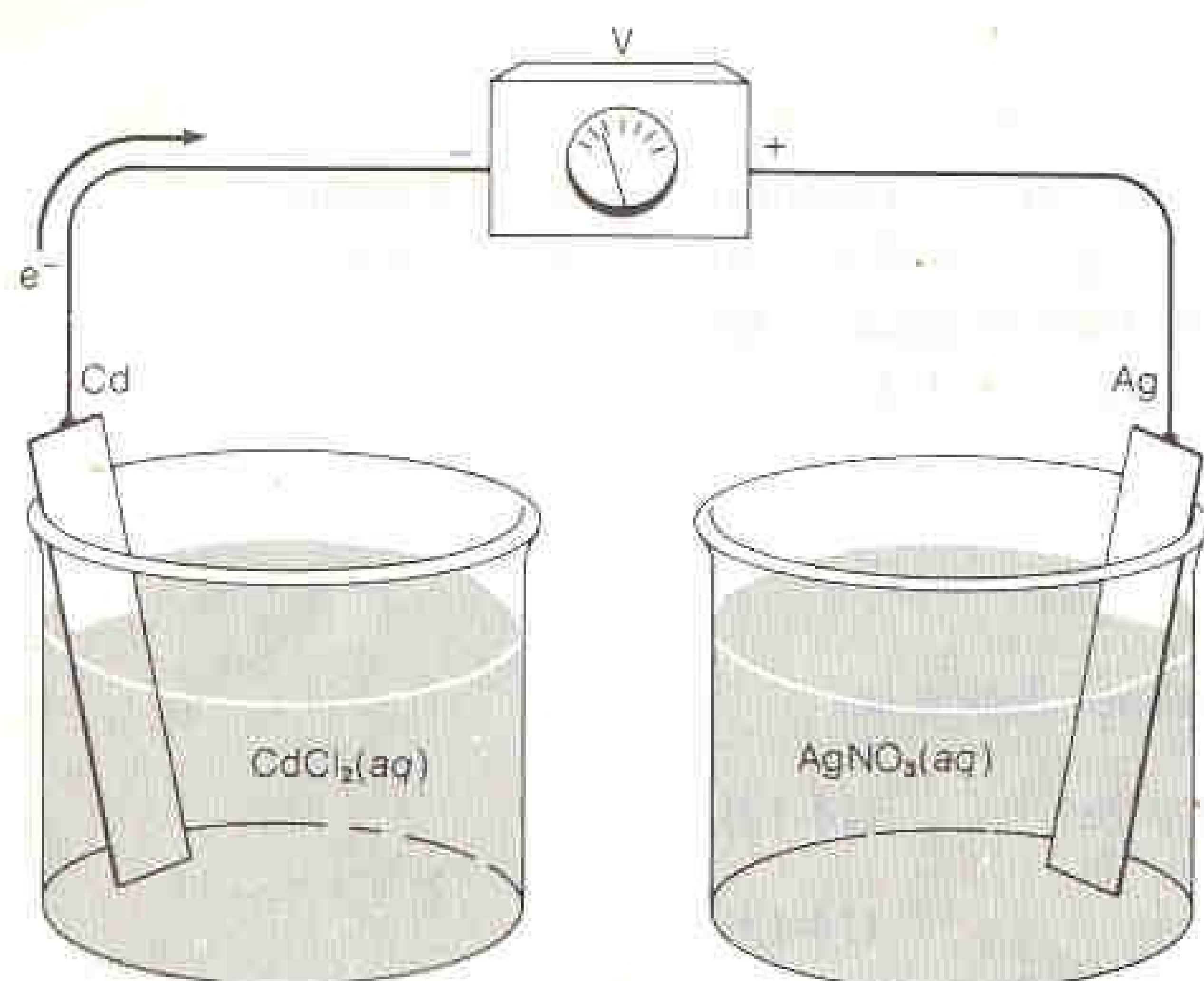


Figura 14-5
Otra electrocelda que no puede funcionar.

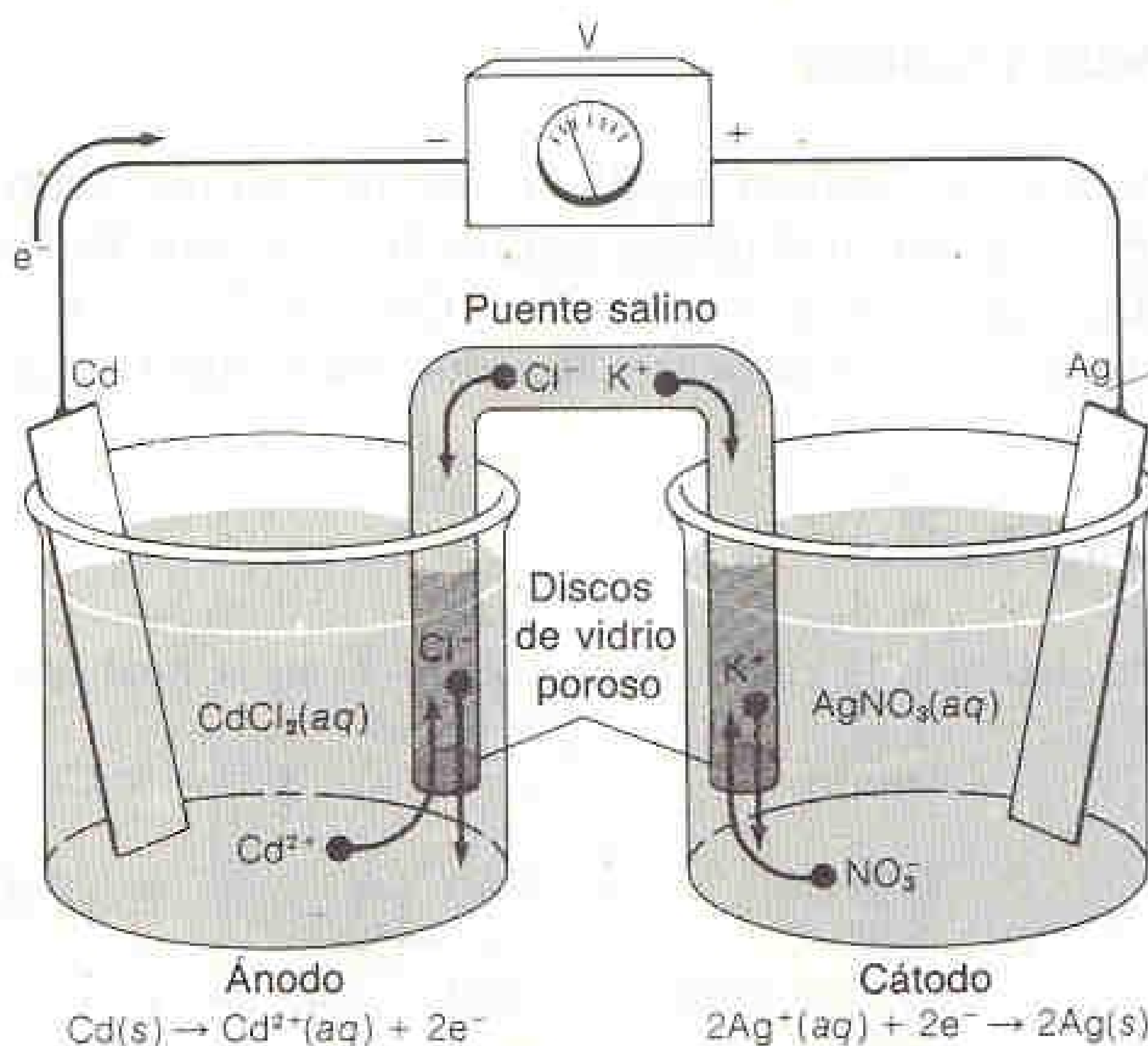


Figura 14-6
¡Por fin! Una electrocelda que sí funciona.

que pudieran estar tratando de entrar al circuito. En un instante, la repulsión de cargas contrarrestará exactamente la fuerza impulsora de la reacción química y ninguna corriente podrá circular.

La función de un puente salino es mantener la electroneutralidad (ninguna acumulación de cargas) en toda la celda. Véase la Demostración 14-1.

Para estabilizar la celda de la Fig. 14-5 es posible introducir un **puente salino**, como se muestra en la Fig. 14-6. El puente salino consiste en un tubo en forma de U, relleno de un gel que contiene KCl (o cualquier otro electrólito que no participe en la reacción de la celda) . Los extremos del puente se cierran con discos de vidrio poroso que permiten la difusión de los iones y que limitan la mezcla de las soluciones dentro y fuera del puente. Cuando la celda galvánica se encuentra en funcionamiento, el K^+ contenido en el puente emigra hacia el compartimiento catódico y el NO_3^- emigra desde la solución catódica hacia el puente. La emigración iónica compensa exactamente la carga que de otro modo se generaría a medida que los electrones penetran en el electrodo de plata. En la otra semicelda, el Cd^{2+} emigra hacia el puente mientras que el Cl^- lo hace hacia el compartimiento anódico para compensar la acumulación de carga positiva que de otra forma ocurriría.

Notación de Barras

Suele utilizarse una notación simplificada para describir celdas electroquímicas. Sólo se requieren dos símbolos:

Límite entre fases:

| límite de fase ‖ puente salino

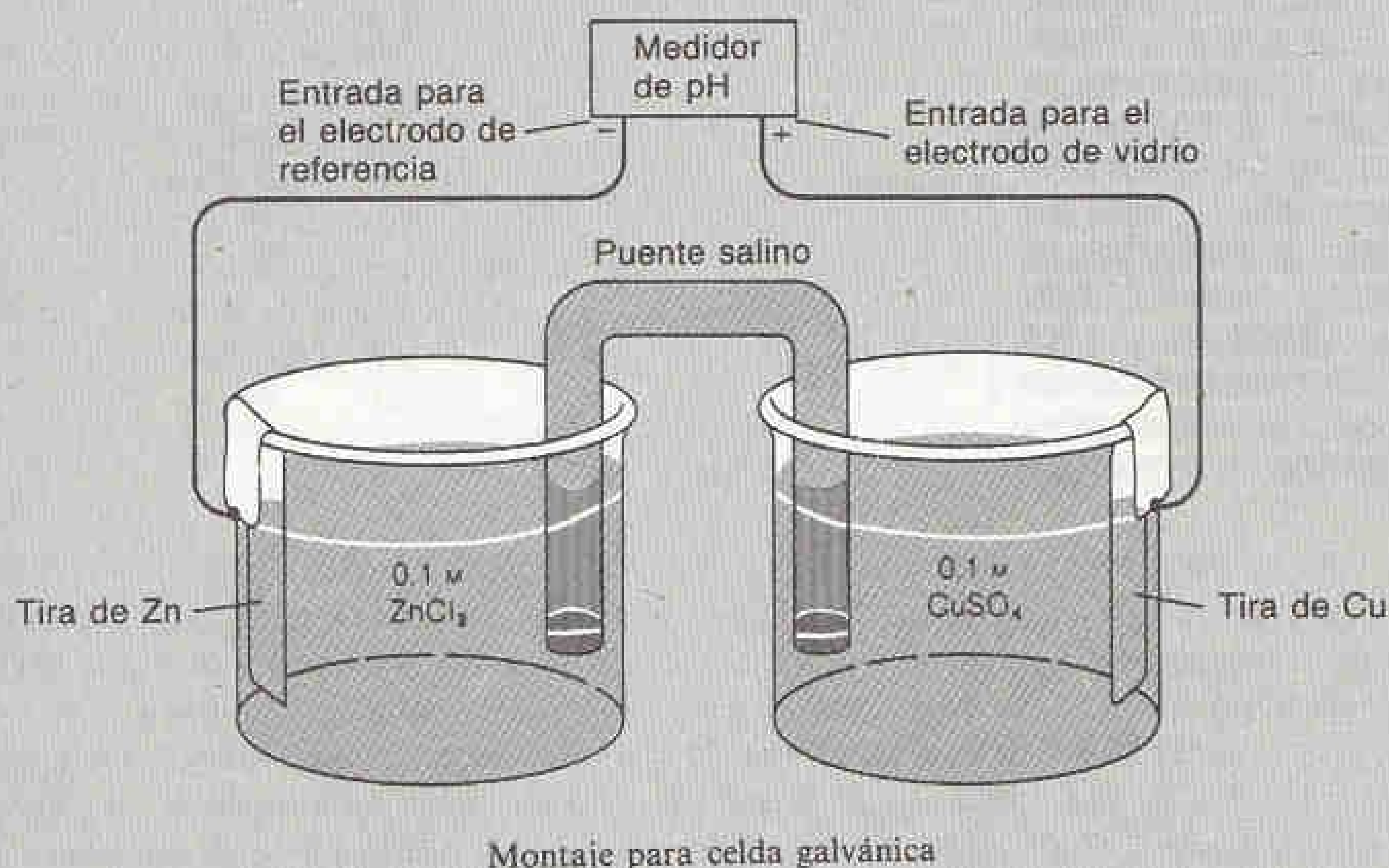
La celda de la Fig. 14-3 se representa mediante la *notación de barras* como sigue:

$$Cd(s)|CdCl_2(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$$

† Un puente salino típico se prepara calentando 3 g de agar con 30 g de KCl en 100 mL de agua hasta que se obtiene una solución transparente. La solución se vierte en un tubo en forma de U y se deja que el gel se solidifique. El puente se conserva en una solución de KCl acuoso saturado.

Demostración 14-1 EL PUENTE SALINO HUMANO

Un puente salino consiste en cualquier medio iónico con una barrera semipermeable en cada extremo. El lector puede hacer uno llenando un tubo en U con agar y KCl como se describe en la nota al pie de la página opuesta. Enseguida se ilustra una celda adecuada para demostrar el funcionamiento de éste y otros puentes salinos, como los que se mencionan en los párrafos siguientes.



Montaje para celda galvánica

El medidor de pH es un potenciómetro cuya terminal negativa es la entrada para el electrodo de referencia.

El lector debe ser capaz de escribir las dos semirreacciones para esta celda y utilizar la ecuación de Nernst de la Secc. 14-4 a fin de calcular el potencial teórico. Una demostración interesante es como sigue. Primero se mide la tensión con un puente salino ordinario. Después se sustituye éste por uno que se forma mojando papel filtro en solución de NaCl, y se mide la tensión nuevamente. Por último, se sustituye el puente salino de papel filtro por dos dedos de la misma mano del lector, y se mide la tensión una vez más. En este sentido, el cuerpo humano puede considerarse un simple saco de sal dentro de una membrana semipermeable. Las pequeñas diferencias en la tensión que se observan cuando se cambia de puente salino pueden atribuirse al potencial de unión líquida, que se analiza en la Secc. 15-3.

Cada límite de fase se indica con una línea vertical. Los electrodos se sitúan en los extremos izquierdo y derecho. La celda de la Fig. 14-6 puede representarse

$$Cd(s)|CdCl_2(aq)||AgNO_3(aq)|Ag(s)$$

Puente salino: ||

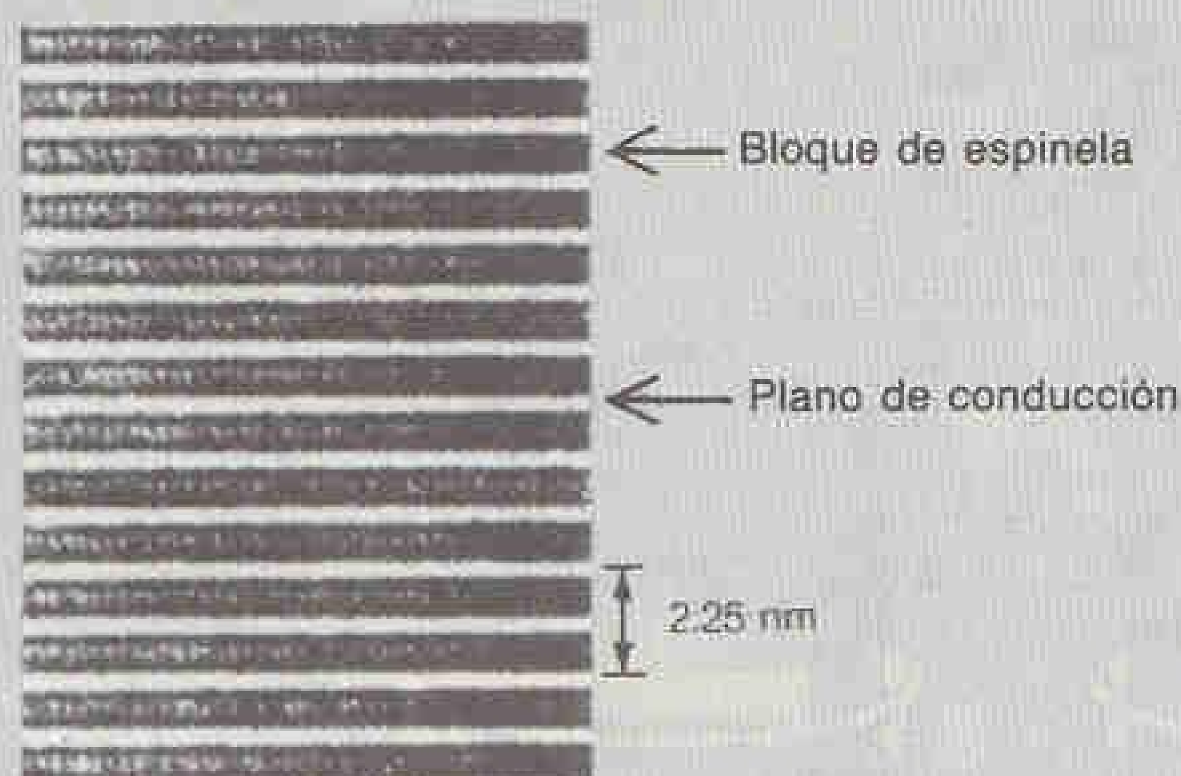
No es necesario especificar la composición del puente salino.

14-3 POTENCIALES ESTÁNDARES

La tensión medida en el experimento de la Fig. 14-6 es la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de Ag a la derecha y el electrodo de Cd a la izquierda. Es decir, la tensión indica cuánto trabajo pueden realizar los electrones que circulan de un lado a otro (ecuación 14-3). El potenciómetro (voltímetro) empleado para

Recuadro 14-1 CONDUCTORES IÓNICOS SÓLIDOS: PUENTES SALINOS SÓLIDOS†

Un área de intensa investigación en la física del estado sólido es el desarrollo y estudio de los conductores iónicos sólidos, como la beta-alúmina sódica, la cual se ilustra en la figura.



Micrografía electrónica de la β-alúmina sódica, en la cual se observan las capas rígidas (franjas oscuras) y los planos de conducción (franjas claras) en que los iones Na^+ pueden emigrar en dos dimensiones. [S. Horiuchi, *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **64**, 1590 (1985).]

Este material tiene la composición aproximada $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ y contiene capas de óxido de aluminio y de óxido de sodio intercaladas. Las capas de óxido de aluminio tienen una estructura rígida similar a la del mineral llamado espinela. Los delgados *planos de conducción* contienen aniones óxido rígidos, que hacen de puente para los iones aluminio de las capas de espinela. En los planos de conducción también se encuentran iones sodio y numerosos sitios vacantes. La distancia Na—O más corta es 0.287 nm, la cual es mucho más grande que la suma de los radios iónicos de Na^+ y O^{2-} (0.235 nm). La existencia simultánea de un empaquetamiento holgado y de sitios vacantes permite que los iones sodio emigren de un sitio a otro en este plano, atravesando pequeñas barreras de potencial (16 kJ/mol). Por lo tanto, la β-alúmina sódica es un buen *conductor bidimensional* de los iones Na^+. La conducción en una tercera dimensión (a través de las capas de espinela) no es posible.

Este conductor sólido de iones sodio se emplea como "puente salino" en la batería de sodio-azufre de la figura siguiente. A la temperatura de trabajo de 300 a 350°C, tanto el electrodo de sodio como el de azufre están fundidos. El sodio se oxida en la frontera sodio/β-alúmina sódica, y los electrones salen por la parte superior de la batería.

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

† D. F. Shriver y G. C. Farrington, *Chem. Eng. News*, mayo 20, 1985, págs. 42 a 57; M. D. Ingram y C. A. Vincent, *Chem. Brit.*, marzo 1984, págs. 235 a 239; E. C. Subbarao, comp., *Solid Electrolytes and Their Applications* (Nueva York: Plenum Press, 1980).

medir la tensión tiene terminales (conectores) "positivo" y "negativo", indicados "+" y "−" en los diagramas de este libro.† El potenciómetro indica una tensión positiva cuando los electrones fluyen hacia la terminal negativa y salen de la positiva, como en la Fig. 14-6. Si los electrones circulan en el sentido opuesto, la tensión es negativa. Por lo tanto, el potenciómetro indica en qué sentido fluyen los electrones en una celda galvánica.

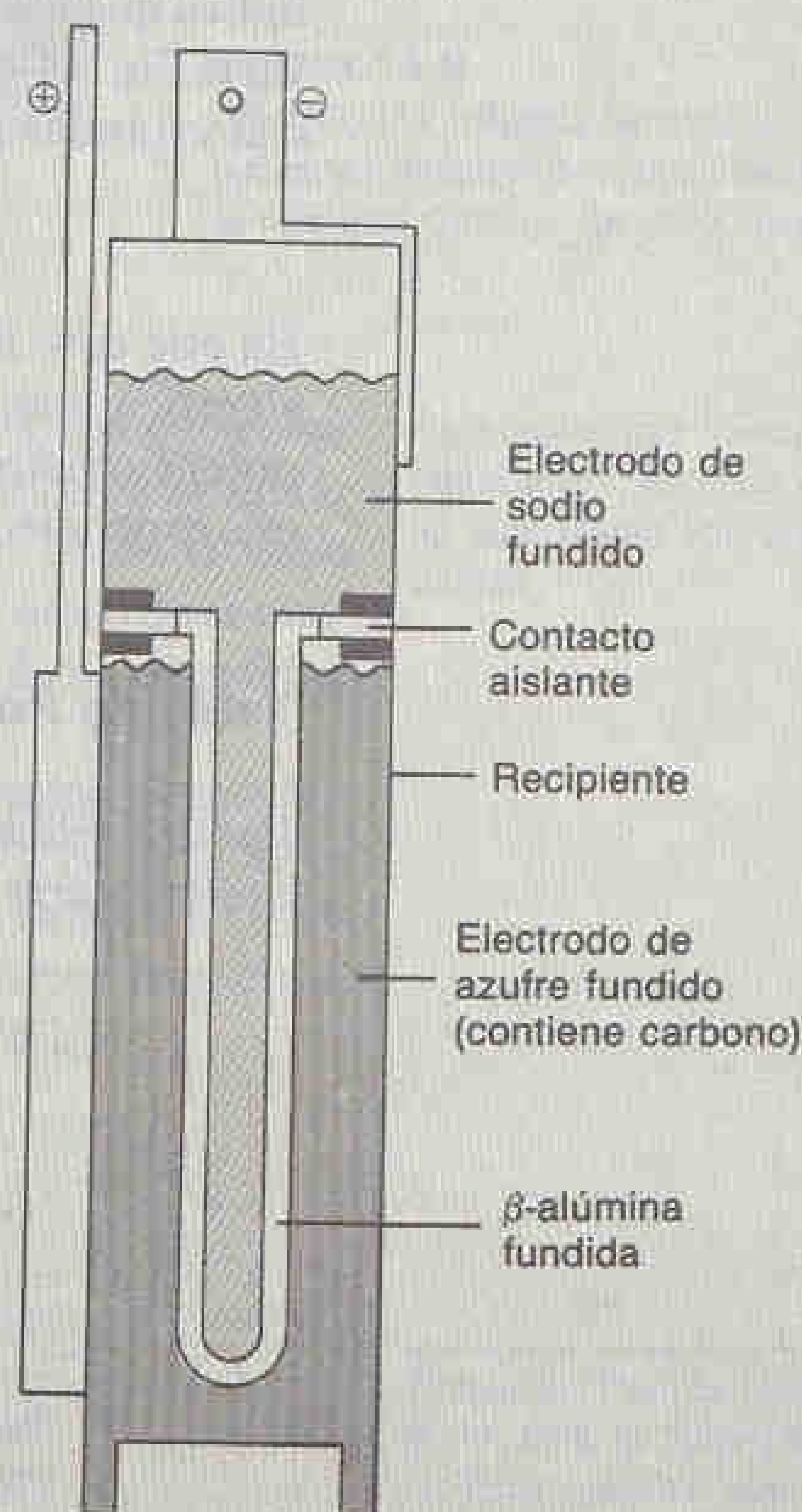
† A veces la terminal negativa de un voltímetro tiene la indicación "común" o "tierra". También puede tener color de código negro, mientras que la terminal positiva tiene color rojo. Cuando un medidor de pH se utiliza como potenciómetro, la terminal positiva es la entrada ancha a la que se conecta el electrodo de vidrio para pH. La terminal negativa es la entrada estrecha a la que se conecta el electrodo de referencia.

Los iones sodio se dirigen hacia el compartimiento del azufre pasando a través del "puente salino" de β-alúmina sódica. Los electrones procedentes de la oxidación del sodio penetran de nuevo en la batería por el electrodo de azufre fundido (el cual contiene carbono para incrementar su conductividad). El azufre se reduce a iones polisulfuro.

$$xS + 2e^- \rightarrow S_x^{2-}$$

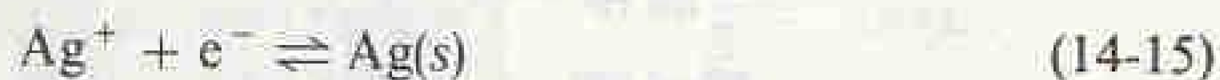
La reacción global convierte el sodio y el azufre elementales en polisulfuro de sodio. El proceso completo se invierte cuando la batería se recarga.

Esta batería almacena varias veces más energía por unidad de masa que la batería ordinaria plomo-ácido. Ello se debe a que las masas atómicas de Na y S son pequeñas y a que se utiliza poco material extra en la construcción de la celda.



Batería de sodio-azufre. [D. F. Shriver y G. C. Farrington, *Chem. Eng. News*, mayo 20, 1985, págs. 42-57.]

A fin de predecir la tensión eléctrica que se observará cuando se conectan entre sí distintas semiceldas, se mide el **potencial estándar de reducción** ($E°$) para cada semicelda mediante un experimento que se ilustra en forma idealizada en la Fig. 14-7. La semirreacción de interés en dicho diagrama es



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad (14\text{-}15)$$

la cual ocurre en la semicelda derecha. Se utiliza el término "estándar" para describir esta celda debido a que las actividades de todas las especies son iguales a la unidad. En el caso de la Reacción 14-15 esto significa que $\mathscr{A}_{Ag^+} = 1$ y, por definición, la actividad de Ag(s) también es unitaria.

Pregunta: ¿Cuál es el pH del electrodo normal de hidrógeno? *Respuesta:* Dado que $\mathscr{A}_{H^+} = 1$, $pH = -\log \mathscr{A}_{H^+} = 0$.

La semicelda de la izquierda se llama **electrodo normal de hidrógeno** (E.N.H.) o electrodo estándar de hidrógeno. Consiste en una superficie catalítica de Pt, en contacto con una solución ácida en la cual $\mathscr{A}_{H^+} = 1$. A través del compartimiento del electrodo se hace burbujear un chorro de $H_2(g)$, de modo que la solución se satura con $H_2(aq)$. La actividad de $H_2(g)$ es la unidad si la presión de $H_2(g)$ es de 1 atm. La reacción que llega al equilibrio en la superficie del electrodo de Pt es

$$\tfrac{1}{2}H_2(g, \mathscr{A} = 1) \rightleftharpoons H^+(aq, \mathscr{A} = 1) + e^- \qquad (14\text{-}16)$$

Por convención, $E° = 0$ para el E.N.H.

Por convención, al electrodo normal de hidrógeno se le asigna un potencial de cero. Por tanto, en la Fig. 14-7 la fuerza electromotriz medida se asigna a la Reacción 14-15, que ocurre en la semicelda derecha. El valor medido $E° = +0.799$ V es el potencial estándar de reducción para la Reacción 14-15. El signo positivo indica que los electrones fluyen de izquierda a derecha a través del potenciómetro. En la Fig. 14-8 se presenta la celda hipotética que se emplearía para medir el potencial estándar de reducción para la reacción

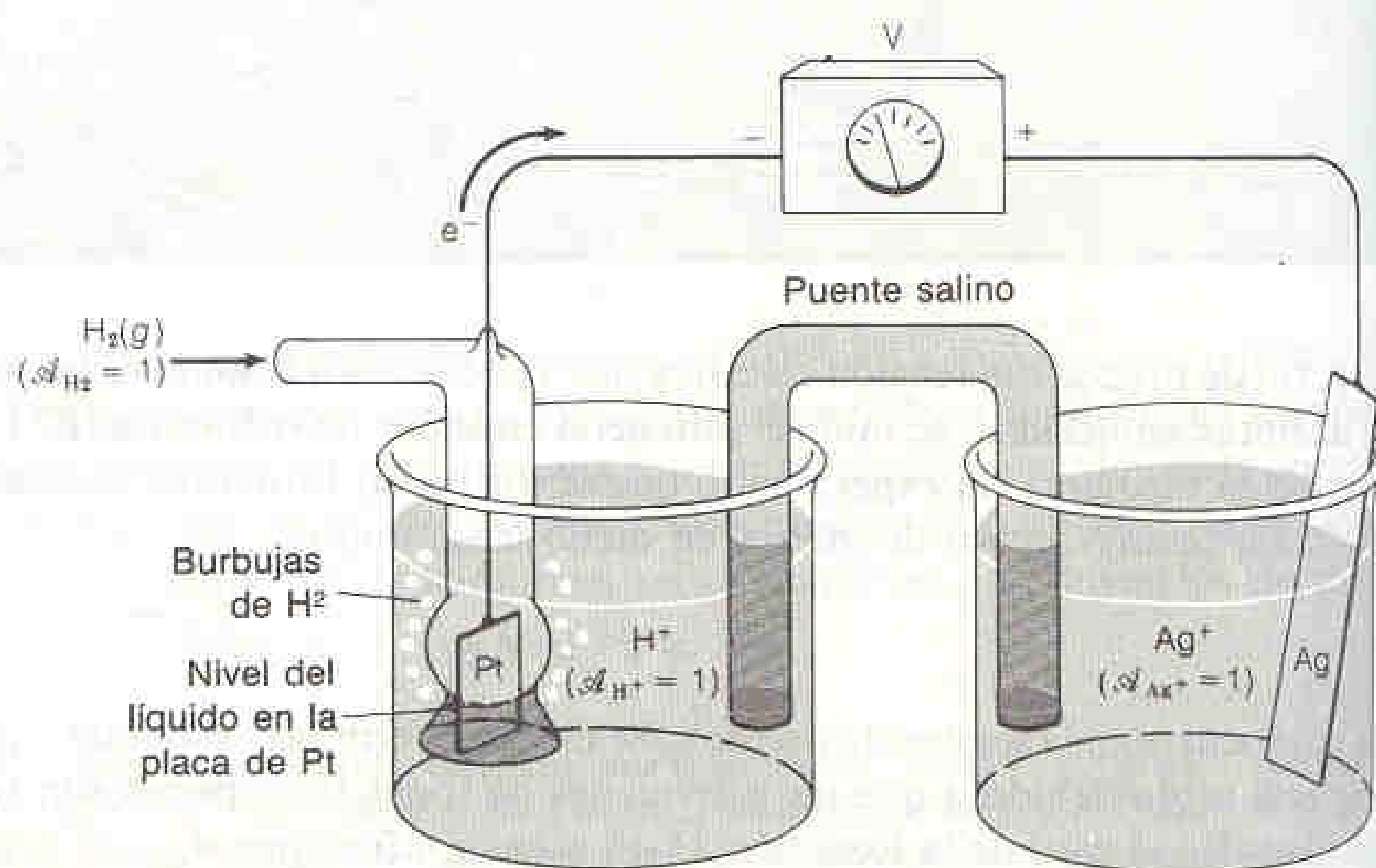
$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad (14\text{-}17)$$

En este caso la fuerza electromotriz medida es $E° = -0.402$ V. El signo negativo significa que los electrones fluyen de derecha a izquierda (y no al revés) por el potenciómetro en la Fig. 14-8. De este modo, el Cd se comporta como ánodo en este experimento, y la reacción que ocurre realmente es la opuesta a la Reacción 14-17.

Tabla de Potenciales Estándares

Las dos celdas galvánicas que se acaban de construir permiten establecer una tabla rudimentaria de potenciales estándares de reducción.

	$E°$ (V)	
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799	
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0	(por convención)
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.402	



$Pt(s)|H_2(g, \mathscr{A} = 1)|H^+(aq, \mathscr{A} = 1)||Ag^+(aq, \mathscr{A} = 1)|Ag(s)$

Figura 14-7
Electrocelda utilizada para medir el potencial estándar de la reacción $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. Esta celda es hipotética, debido a que no suele ser posible ajustar la actividad de una especie para que sea igual a 1.

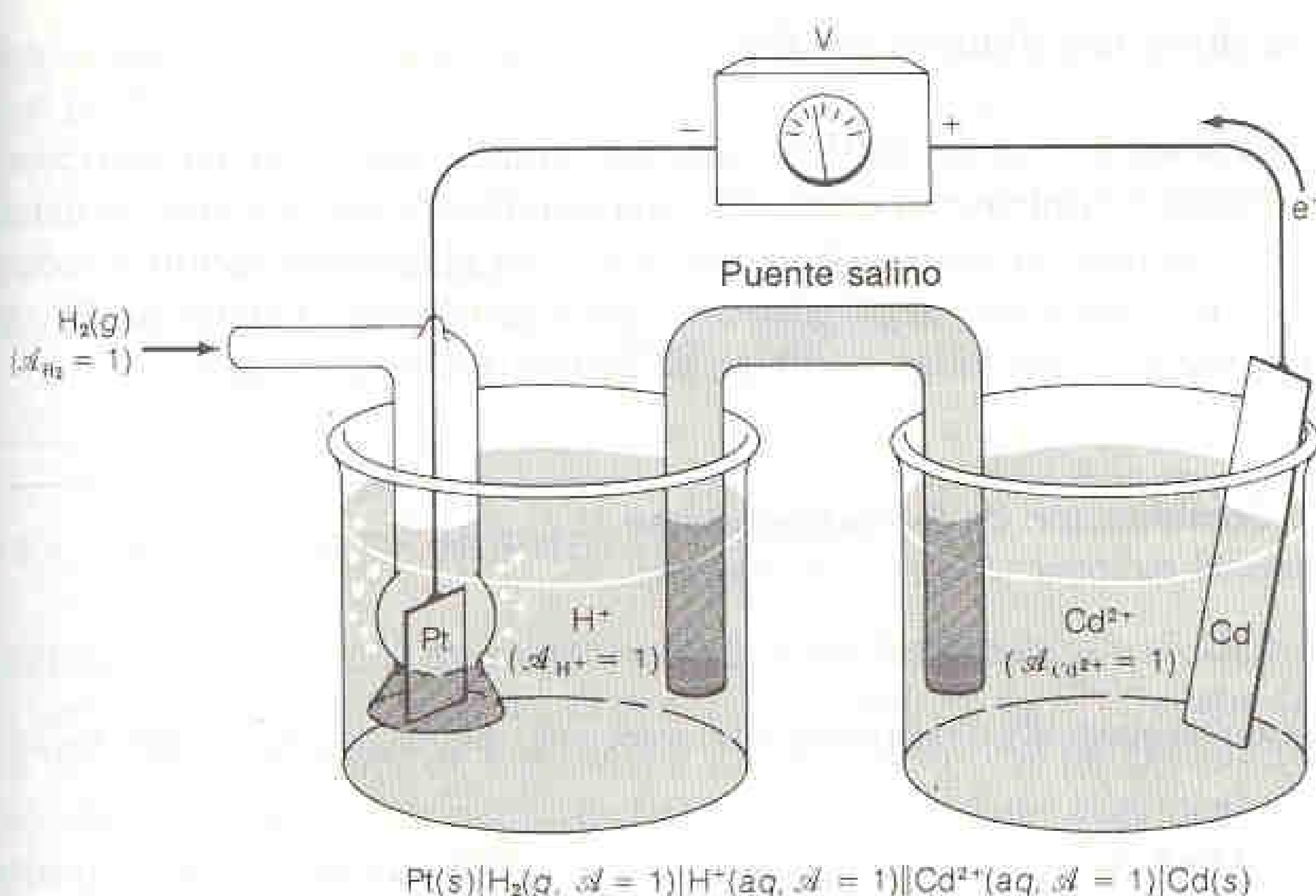


Figura 14-8
Electrocelda utilizada para medir el potencial estándar de reducción de la reacción $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$.

Los potenciales de esta tabla indican que, en condiciones estándares, los electrones circulan desde el electrodo normal de hidrógeno (E.N.H.) hacia la celda estándar $Ag^+ \mid Ag(s)$. La tabla también indica que los electrones circulan desde la celda estándar $Cd^{2+} \mid Cd(s)$ hacia el E.N.H. Se deduce entonces que los electrones también circularían de la celda $Cd^{2+} \mid Cd(s)$ a la celda $Ag^+ \mid Ag(s)$ si éstas estuvieran conectadas (como en la Fig. 14-6).

Recuérdese que "condiciones estándares" significa que todas las actividades son iguales a la unidad.

En el Apéndice H se presentan los potenciales estándares de reducción de muchas reacciones distintas, clasificadas alfabéticamente por elemento. Si en la tabla se dispusieran por orden decreciente los valores de $E°$ (como en la Tabla 14-1), los agentes oxidantes más fuertes se encontrarían en el extremo superior izquierdo, y los agentes reductores más fuertes, en el extremo inferior derecho.

Tabla 14-1
Potenciales redox dispuestos en orden

Agente oxidante ⇄ Agente reductor	$E°$ (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.890
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.075
⋮	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507
⋮	
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0.799
⋮	
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.339
⋮	
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
⋮	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.402
⋮	
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.936
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.040

$\uparrow$ Potencia oxidante en aumento

Potencia reductora en aumento $\downarrow$

Pregunta: Para la reacción $K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$, el potencial es 2.925 V. Esto significa que K^+ es un agente oxidante muy débil (no acepta fácilmente los electrones). ¿Implica este potencial que K^+ es por tanto un buen agente reductor?

Respuesta: No. Para serlo, K^+ tendría que ceder electrones con facilidad (formando K^{2+}), lo cual no es posible.

Forma de Utilizar los Valores de $E°$

Cuando se invierte el sentido de una reacción, se invierte el signo de $E°$.

Las semirreacciones del Apéndice H pueden combinarse para obtener reacciones redox balanceadas. Simplemente se invierte una semirreacción para convertirla en una oxidación, y se suma la semirreacción de oxidación a la semirreacción de reducción. *Cuando se invierte una semirreacción, debe cambiarse el signo de $E°$.* Al sumar las reacciones resultantes, también se suman los valores de $E°$.

EJEMPLO: Combinación de Semirreacciones

Hallar el potencial estándar ($E°$) para la reacción

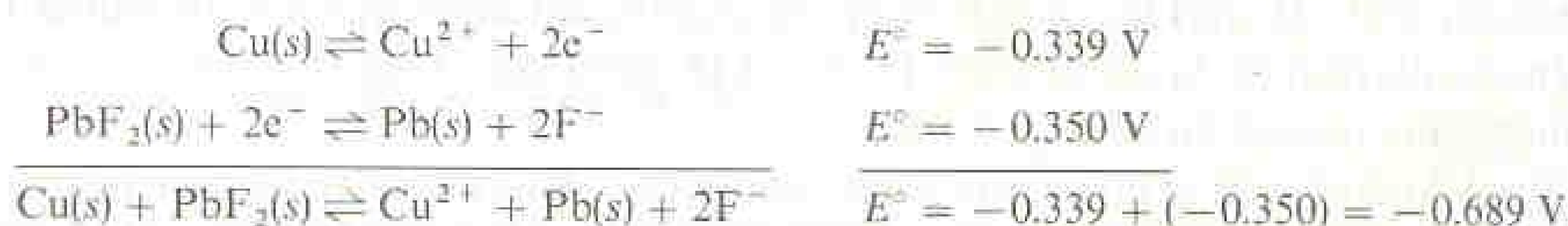
$$Cu(s) + PbF_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + Pb(s) + 2F^- \qquad (14\text{-}18)$$

La reacción global puede dividirse en dos semirreacciones que se encuentran en el Apéndice H:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \qquad (14\text{-}19)$$

$$\text{Cátodo (reducción):} \quad PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^- \qquad (14\text{-}20)$$

En el Apéndice H, el potencial estándar para la reducción 14-20 es −0.350 V. El potencial estándar para la reducción $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ es +0.339 V. Cuando se invierte la reacción del cobre para escribir la oxidación 14-9, también se invierte el signo de $E°$ a −0.339 V. La reacción global 14-18 es simplemente la suma de las semirreacciones 14-19 y 14-20:



$$\begin{array}{ll} Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- & E° = -0.339 \text{ V} \\ PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^- & E° = -0.350 \text{ V} \\ \hline Cu(s) + PbF_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + Pb(s) + 2F^- & E° = -0.339 + (-0.350) = -0.689 \text{ V} \end{array}$$

El valor negativo de $E°$ significa que, en condiciones estándares, la reacción sería espontánea en el sentido opuesto.

Cuando se multiplica una reacción, *no* se multiplica $E°$.

A menudo, para que no aparezcan electrones en la ecuación global balanceada, una de las semirreacciones debe multiplicarse por un número entero antes de sumarla a la otra semirreacción. Sin embargo, *cuando se multiplica una semirreacción no debe multiplicarse el valor de $E°$*. El motivo puede observarse en la ecuación 14-3. La diferencia de potencial entre dos puntos es el trabajo realizado *por coulomb de carga* transportada a través de esa diferencia de potencial (E = trabajo/q). El trabajo por coulomb es el mismo sin importar que se trasladen 0.1, 2.3 o 10^4 coulombs. El trabajo total es distinto en cada caso, pero el trabajo por coulomb es constante. Por tanto, no se duplica $E°$ cuando una semirreacción se multiplica por 2.

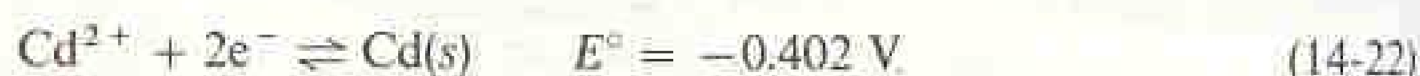
EJEMPLO: $E°$ no Debe Multiplicarse por n

Hallar el potencial estándar para la reacción

$$Cd(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s)$$

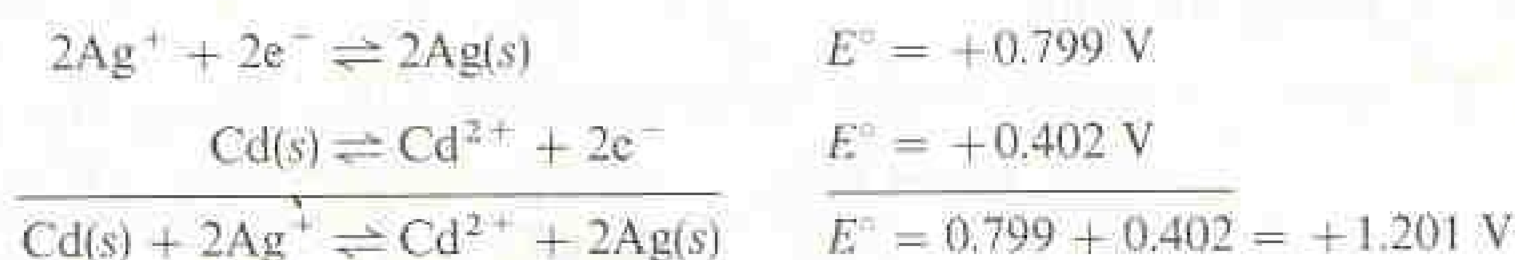
En el Apéndice H se encuentran los siguientes datos:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E° = +0.799 \text{ V} \qquad (14\text{-}21)$$



$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E° = -0.402 \text{ V} \qquad (14\text{-}22)$$

Después de invertir el sentido de la Reacción 14-22 y de multiplicar la Reacción 14-21 por 2, es posible sumar ambas:



$$
\begin{array}{rl}
2Ag^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Ag(s) & E^{\circ} = +0.799 \text{ V} \\
Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^{-} & E^{\circ} = +0.402 \text{ V} \\
\hline
Cd(s) + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s) & E^{\circ} = 0.799 + 0.402 = +1.201 \text{ V}
\end{array}
$$

Ahora que se sabe cómo hallar E° para *reacciones balanceadas*, el Recuadro 14-2 indica cómo hallar E° para una *semirreacción* que es la suma de dos o más semirreacciones del Apéndice H.

14-4 ECUACIÓN DE NERNST

Para las reacciones que ocurren en condiciones estándares (actividades unitarias), la fuerza que las impulsa aumenta con el valor positivo de E°. Se sabe que el cambio en las concentraciones de reactivos y productos influye en el cambio de energía libre de la reacción. El principio de Le Châtelier indica que el aumento en la concentración de los reactivos desplaza la reacción hacia la derecha, y que el incremento en la concentración de los productos desplaza la reacción hacia la izquierda. La fuerza impulsora neta para una reacción se expresa mediante la **ecuación de Nernst**, que incluye la fuerza impulsora en condiciones estándares (E°) y un término que expresa la dependencia respecto a las concentraciones.

Una reacción es espontánea cuando ΔG es negativo y E es positivo. ΔG° y E° se refieren a los cambios de energía libre y de potencial cuando las actividades de todos los reactivos y productos son iguales a la unidad. $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$.

Para la reacción balanceada

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{14-23}$$

la ecuación de Nernst que indica el potencial de celda, E, es

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} \tag{14-24}$$

Desafío: Demuestre que el principio de Le Châtelier hace necesario un signo negativo en el término logarítmico de la ecuación de Nernst.

donde E° = potencial estándar de reducción ($\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = \mathcal{A}_C = \mathcal{A}_D = 1$)

R = constante de los gases [8.314 510 (V · C)/(K · mol)]

T = temperatura (K)

n = número de electrones en cada semirreacción

F = constante de Faraday ($9.648\ 530\ 9 \times 10^4$ C/mol)

$\mathcal{A}_i$ = actividad de la especie i

El término logarítmico en la ecuación de Nernst es el **cociente de reacción,** Q (también llamado índice o coeficiente de reacción).

$$Q = \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} \tag{14-25}$$

Q tiene la misma forma que una constante de equilibrio, pero no se requiere que las actividades tengan los valores de equilibrio. Esto es, $Q \neq K$ a menos de que el sistema se encuentre precisamente en el equilibrio. Debe recordarse que para los sólidos y los líquidos puros, así como para los solventes, las actividades se omiten debido a que sus valores son iguales o cercanos a la unidad, mientras que las concentraciones de los solutos se expresan en mol/L, y las presiones de los gases, en atm. Cuando todas las actividades son iguales a la unidad, $Q = 1$ y $\ln Q = 0$, de modo que $E = E^{\circ}$.

En el Apéndice A se indica cómo convertir ln en log.

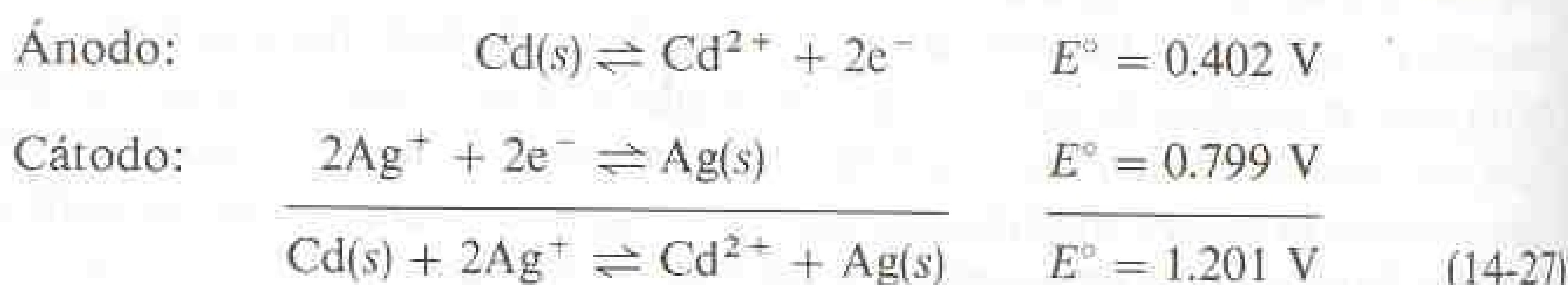
Convirtiendo el logaritmo natural de la ecuación 14-24 en el logaritmo de base 10 y sustituyendo T por 298.15 K (25.00°C), se obtiene una forma de la ecuación de Nernst más fácil de usar:

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16\ \text{V}}{n} \log \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} \quad \text{(at 25°C)} \tag{14-26}$$

Se observa que el potencial sufre un cambio de $59.16/n$ mV por cada cambio de un orden de magnitud en el valor de Q.

Aplicación de la Ley de Nernst

Apliquemos la ley de Nernst a la celda de la Fig. 14-6, en la cual las reacciones son



$$\begin{array}{lll} \text{Ánodo:} & Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^- & E^\circ = 0.402\ \text{V} \\ \text{Cátodo:} & 2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ag(s) & E^\circ = 0.799\ \text{V} \\ \hline & Cd(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + Ag(s) & E^\circ = 1.201\ \text{V} \end{array} \tag{14-27}$$

En general, aquí se escribirán concentraciones en vez de actividades en la ecuación de Nernst, a menos de que tenga algún fin específico el manejo de actividades. Con esta aproximación, la ecuación de Nernst para la Reacción 14-27 es

Recuérdese que los sólidos y líquidos puros y los solventes se omiten de la expresión de Q.

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[Ag^+]^2} \tag{14-28}$$

Si las concentraciones son digamos $[Cd^{2+}] = 0.010$ M y $[Ag^+] = 0.50$ M, el potencial de celda es

$$E = 1.201 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[0.010]}{[0.50]^2} = 1.242\ \text{V} \tag{14-29}$$

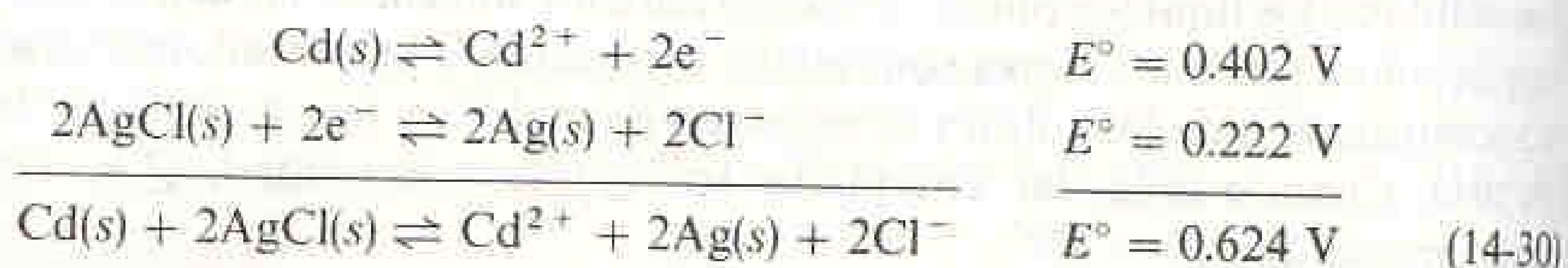
El potencial aumenta de su valor estándar (1.242 contra 1.201) debido a que el producto, Cd^{2+}, se encuentra en una concentración relativamente baja comparada con la del reactivo, Ag^+. Cuanto más positivo sea el potencial, tanto más favorecida resulta la reacción.

En el denominador de la ecuación 14-28 se utilizó el valor $n = 2$ debido a que aparecen dos electrones en cada una de las semirreacciones cuya suma es la ecuación 14-27. En el Recuadro 14-3 se observa que si las semirreacciones se hubieran escrito con sólo un electrón, el potencial de celda seguiría siendo 1.242 V. El potencial de celda es una cantidad física medible cuyo valor no depende de la forma en que se exprese la reacción química.

El potencial de celda no puede depender de la forma en que se escriba la reacción.

Dos Descripciones Distintas de la Misma Reacción

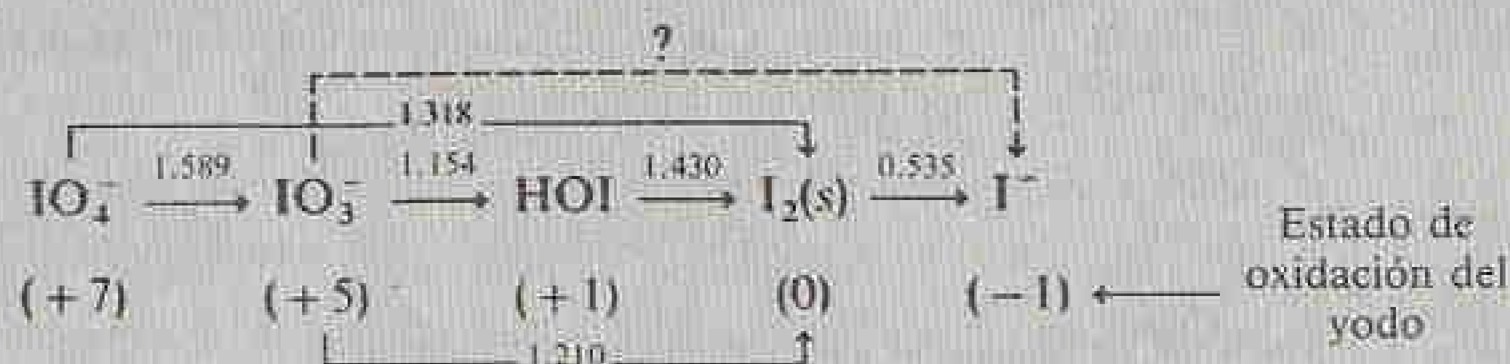
Consideremos ahora la celda de la Fig. 14-3, cuyas semirreacciones pueden expresarse como sigue:



$$\begin{array}{ll} Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^- & E^\circ = 0.402\ \text{V} \\ 2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^- & E^\circ = 0.222\ \text{V} \\ \hline Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s) + 2Cl^- & E^\circ = 0.624\ \text{V} \end{array} \tag{14-30}$$

Recuadro 14-2 DIAGRAMAS DE LATIMER

Un **diagrama de Latimer** presenta en forma resumida los potenciales estándares de reducción ($E°$) relativos a diferentes estados de oxidación de un elemento. Por ejemplo, en solución ácida se tienen los siguientes potenciales estándares de reducción:



Como ejemplo de lo que significa cada flecha, se escribe enseguida la ecuación balanceada correspondiente a la flecha que une IO_3^- y HOI:

$$IO_3^- \xrightarrow{1.154} HOI$$

que significa

$$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O \qquad E° = +1.154 \text{ V}$$

Es posible deducir potenciales de reducción correspondientes a flechas que no aparecen en el diagrama. Supóngase que se desea determinar $E°$ para la reacción indicada con la línea de trazo interrumpido en el diagrama de Latimer, la cual es

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$$

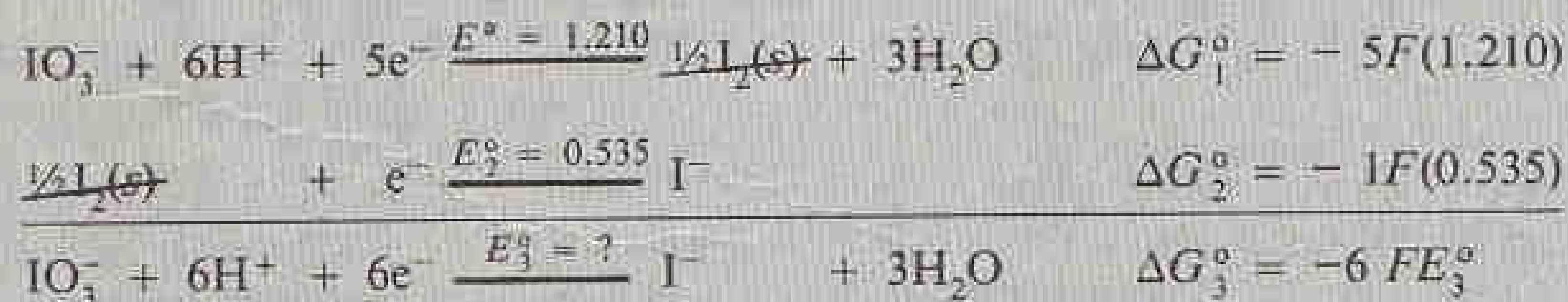
Para esta reacción puede utilizarse un ciclo termodinámico a fin de obtener $E°$, expresando la reacción deseada como la suma de reacciones cuyos potenciales se conocen.

El cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, de una reacción es

$$\Delta G° = -nFE°$$

Cuando se suman dos reacciones para obtener una tercera reacción, la suma de los $\Delta G°$ individuales debe ser igual al valor global de $\Delta G°$.

Para aplicar el cálculo de la energía libre al problema anterior, se escriben dos reacciones cuya suma es la reacción deseada:



$$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \xrightarrow{E° = 1.210} \tfrac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O \qquad \Delta G_1° = -5F(1.210)$$

$$\tfrac{1}{2}I_2(s) + e^- \xrightarrow{E_2° = 0.535} I^- \qquad \Delta G_2° = -1F(0.535)$$

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \xrightarrow{E_3° = ?} I^- + 3H_2O \qquad \Delta G_3° = -6FE_3°$$

Sin embargo, puesto que $\Delta G_1° + \Delta G_2° = \Delta G_3°$, puede obtenerse $E_3°$ como sigue:

$$\Delta G_3° = \Delta G_1° + \Delta G_2°$$

$$-6FE_3° = -5F(1.210) - 1F(0.535)$$

$$E_3° = \frac{5(1.210) - 1(0.535)}{6} = 1.098 \text{ V}$$

Recuadro 14-3 LA TENSIÓN DE CELDA NO DEPENDE DE CÓMO SE ESCRIBA LA REACCIÓN DE CELDA

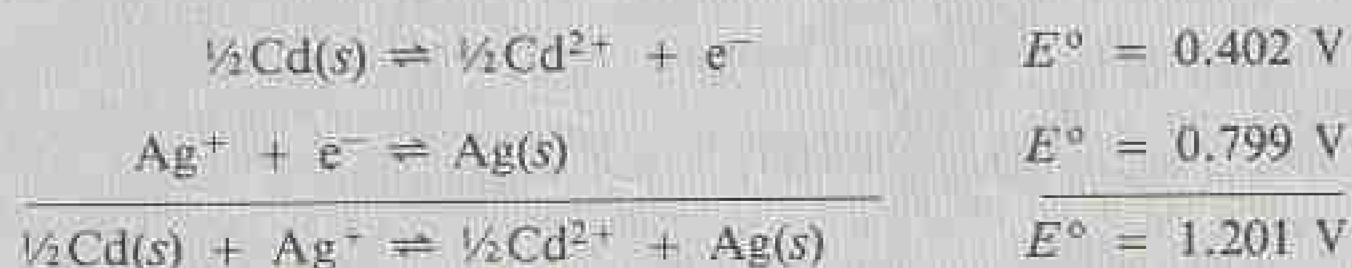
Para la Fig. 14-6, la reacción de celda se escribe con dos electrones en las ecuaciones 14-12 y 14-13, por lo que

$$Cd(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s)$$

$$E = E° - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[Ag^{+2}]} \qquad (A)$$

Para $CdCl_2$ 0.010 M y $AgNO_3$ 0.50 M, en la ecuación 14-29 se calcula $E = 1.242$ V.

Supóngase que la reacción de celda se hubiera escrito con un solo electrón transferido en lugar de dos:



$$\tfrac{1}{2}Cd(s) \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Cd^{2+} + e^- \qquad E° = 0.402 \text{ V}$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E° = 0.799 \text{ V}$$

$$\tfrac{1}{2}Cd(s) + Ag^+ \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Cd^{2+} + Ag(s) \qquad E° = 1.201 \text{ V}$$

Para $CdCl_2$ 0.010 M y $AgNO_3$ 0.50 M, se calcula

$$E = E° - \frac{0.059\ 16}{1} \log \frac{[Cd^{2+}]^{1/2}}{[Ag^+]} \qquad (B)$$

$$E\ 1.201 - \frac{0.059\ 16}{1} \log \frac{\sqrt{(0.010)}}{(0.50)} = 1.242 \text{ V}$$

Ésta es la misma diferencia de potencial que se calcula con la ecuación A, la cual se basa en una reacción balanceada en la que se transfieren dos electrones.

¿Por qué las dos ecuaciones, A y B, dan la misma diferencia de potencial? La razón es que el factor $1/n$ colocado antes del término logarítmico está relacionado con los exponentes de las concentraciones incorporadas en el término logarítmico. Si se utiliza la identidad

$$\log a^b = b \log a$$

se puede escribir

$$\frac{1}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{1}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]^{(1/2)\cdot 2}}{[Ag^+]^{1\cdot 2}} = \frac{2}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]^{1/2}}{[Ag^+]}$$

Forma en la ecuación A — Forma en la ecuación B

El potencial de celda no depende de la forma en que se escribe la reacción de celda.

Para la Reacción 14-30, la ecuación de Nernst tiene la forma

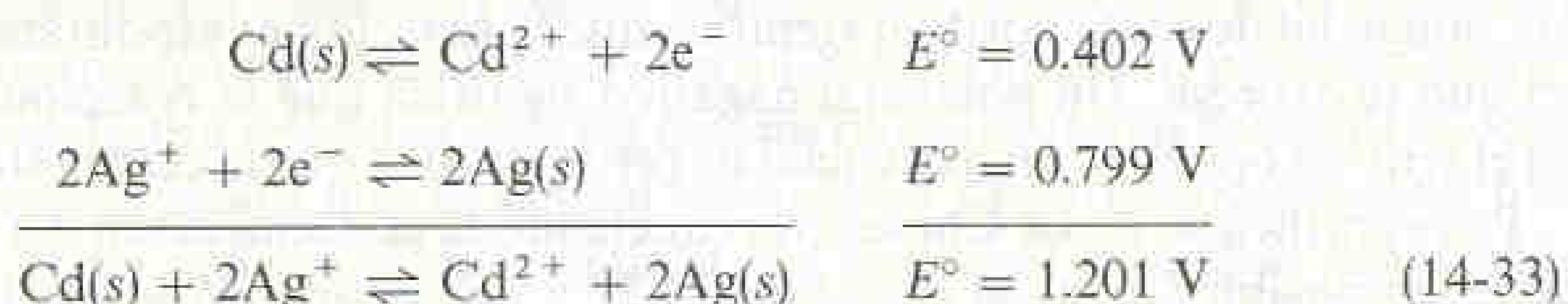
$$E = 0.624 - \frac{0.059\ 16}{2} \log [Cl^-]^2[Cd^{2+}] \qquad (14\text{-}31)$$

Dado que la celda de la Fig. 14-3 contiene $CdCl_2$ 0.016 7 M, la ecuación de Nernst pasa a ser

$$E = 0.624 - \frac{0.059\ 16}{2} \log (0.033\ 4)^2(0.016\ 7) = 0.764 \text{ V} \qquad (14\text{-}32)$$

Se espera un potencial de 0.764 V.

Suponiendo que otro autor escribiera este libro y seleccionara otra forma de describir la celda de la Fig. 14-3:



$$\mathrm{Cd}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Cd}^{2+} + 2e^- \qquad E° = 0.402\ \mathrm{V}$$

$$2\mathrm{Ag}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\mathrm{Ag}(s) \qquad E° = 0.799\ \mathrm{V}$$

$$\mathrm{Cd}(s) + 2\mathrm{Ag}^+ \rightleftharpoons \mathrm{Cd}^{2+} + 2\mathrm{Ag}(s) \qquad E° = 1.201\ \mathrm{V} \qquad (14\text{-}33)$$

La ecuación 14-33 *tiene la misma validez que la ecuación* 14-30. Una persona puede optar por describir la semirreacción de la plata como $\mathrm{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl}^-$, y otra más, como $\mathrm{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag}(s)$. En ambas ecuaciones, Ag(I) se reduce a Ag(0).

Si las dos descripciones son igualmente válidas, deben predecir el mismo potencial de celda. Para la Reacción 14-33, la ecuación de Nernst es

$$E = 1.201 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[\mathrm{Cd}^{2+}]}{[\mathrm{Ag}^+]^2} \qquad (14\text{-}34)$$

A fin de evaluar la concentración de Ag^+, debe utilizarse el producto de solubilidad de AgCl. Puesto que la celda contiene Cl^- 0.033 4 M y AgCl sólido, puede decirse que

$$[\mathrm{Ag}^+] = \frac{K_{ps}\ (\text{para AgCl})}{[\mathrm{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.033\,4} = 5.4 \times 10^{-9}\ \mathrm{M} \qquad (14\text{-}35)$$

$K_{ps} = [\mathrm{Ag}^+][\mathrm{Cl}^-]$

Introduciendo este valor en la ecuación 14-34 se tiene

$$E = 1.201 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{0.016\,7}{(5.4 \times 10^{-9})^2} = 0.764\ \mathrm{V} \qquad (14\text{-}36)$$

Las ecuaciones 14-36 y 14-32 dan *el mismo* potencial. Y deben hacerlo, puesto que describen la misma celda.

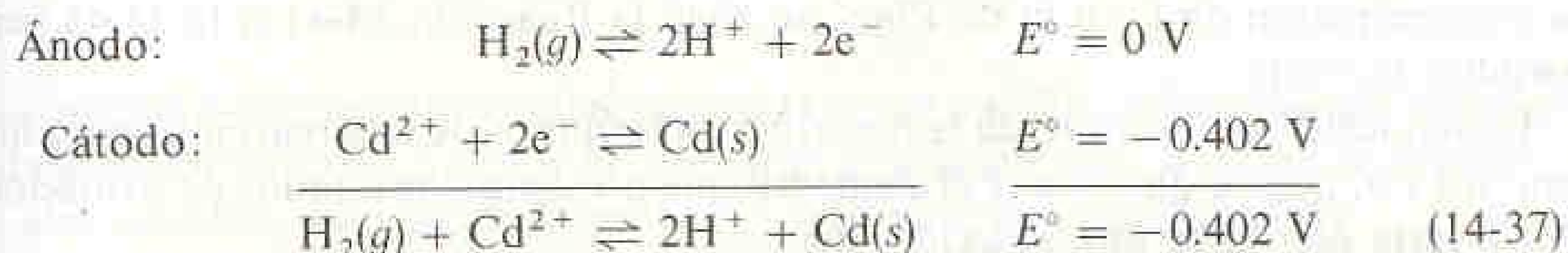
El potencial de celda no depende de la forma en que se escriba la reacción.

Signo del Potencial de Celda

Hasta este punto, para cada celda que se ha analizado se ha asignado una oxidación a la semicelda izquierda y una reducción a la semicelda derecha. Ésta es una convención que continuará aplicándose en todo el resto del libro. Si el potencial de celda calculado es positivo, entonces se ha supuesto correctamente que el electrodo del lado izquierdo es el ánodo. Sin embargo, si el potencial es negativo esto significa que el electrodo del lado izquierdo es realmente el cátodo. El signo del potencial simplemente indica el sentido en que los electrones circulan por el circuito.

Se escribe una oxidación para la semicelda izquierda y una reducción para la derecha. Si el potencial de celda es positivo, la suposición fue correcta. Si es negativo, la reacción ocurre espontáneamente en el sentido opuesto.

Teniendo esto presente, apliquemos la ecuación de Nernst a la celda de la Fig. 14-8. Se escribirá una oxidación para la semicelda izquierda y una reducción para la derecha:



$$\text{Ánodo:} \qquad \mathrm{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{H}^+ + 2e^- \qquad E° = 0\ \mathrm{V}$$

$$\text{Cátodo:} \qquad \mathrm{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \mathrm{Cd}(s) \qquad E° = -0.402\ \mathrm{V}$$

$$\mathrm{H}_2(g) + \mathrm{Cd}^{2+} \rightleftharpoons 2\mathrm{H}^+ + \mathrm{Cd}(s) \qquad E° = -0.402\ \mathrm{V} \qquad (14\text{-}37)$$

$$E = E° - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[\mathrm{H}^+]^2}{[\mathrm{Cd}^{2+}]P_{\mathrm{H}_2}} \qquad (14\text{-}38)$$

Si $[H^+] = [Cd^{2+}] = 1$ M y $P_{H_2} = 1$ atm, entonces $E = E° = -0.402$ V. Esto es, la reacción de celda procede espontáneamente en el sentido *opuesto* al de la Reacción 14-37.

$E = (+) \Rightarrow$ la reacción procede hacia la derecha

$E = (-) \Rightarrow$ la reacción procede hacia la izquierda

$E = 0 \Rightarrow$ la reacción se encuentra en equilibrio

Un potencial de celda positivo significa que la reacción es espontánea en el sentido en que se expresa. Un potencial negativo significa que la reacción es espontánea en el sentido opuesto. Un potencial de cero significa que la celda está en equilibrio.

Por el principio de Le Châtelier, reduciendo la concentración del producto (H^+) debe ser posible forzar la Reacción 14-37 a que ocurra en el sentido en que está expresada. ¿A qué valor de pH estará en equilibrio la reacción de celda si se mantiene $[Cd^{2+}] = 1$ M y $P_{H_2} = 1$ atm? Haciendo $E = 0$ en la ecuación 14-38 y despejando $[H^+]$, se tiene

$$0 = -0.402 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[H^+]^2}{(1)(1)} \qquad (14\text{-}39)$$

$$[H^+] = 1.6 \times 10^{-7}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6.80 \qquad (14\text{-}40)$$

Pregunta: ¿Por qué se aplica el pH a la semicelda izquierda?

A un pH de 6.8 (*en la semicelda izquierda*), la reacción estará en equilibrio. Si el pH es mayor de 6.80, $[H^+]$ será aún menor que el valor de equilibrio, y la Reacción 14-37 procederá espontáneamente hacia la derecha.

Algunas Recomendaciones

Forma de deducir las reacciones de celda.

Cuando uno se encuentra con el esquema de una celda o su representación en notación de barras, el primer paso para entender su funcionamiento consiste en escribir una reacción anódica para la semicelda de la izquierda y una reacción catódica para la de la derecha. Al formular estas reacciones, *debe buscarse un elemento de la celda que presente dos estados de oxidación*. Para la celda

$$Pb(s)|PbF_2(s)|F^-(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

se observa que el Pb presenta dos estados de oxidación: Pb(*s*) y PbF_2(*s*), y que el Cu presenta también dos estados de oxidación: Cu^{2+} y Cu(*s*). Por lo tanto, las dos semirreacciones son

$$\text{Ánodo:} \qquad Pb(s) + 2F^- \rightleftharpoons PbF_2(s) + 2e^- \qquad (14\text{-}41)$$

$$\text{Cátodo:} \qquad Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad (14\text{-}42)$$

También habría podido haberse optado por escribir la semirreacción del Pb como

$$\text{Ánodo:} \qquad Pb(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^- \qquad (14\text{-}43)$$

Puesto que se sabe que si está presente PbF_2(*s*) debe haber algo de Pb^{2+} en la solución. Como se vio antes en el ejemplo de AgCl | Ag, las Reacciones 14-41 y 14-43 son descripciones igualmente válidas de la misma celda y ambas deben predecir el mismo potencial de celda. Dependiendo de la facilidad con que se pueda conocer la concentración de F^- o la de Pb^{2+}, se elige la Reacción 14-41 o la 14-43 para estudiar la celda.

La semicelda de la izquierda se describió en términos de una reacción redox que implica Pb, puesto que éste es el elemento que presenta dos estados de oxidación. *No* podría escribirse una reacción como

No invente especies no presentes en la celda. Utilice lo que se observa en la notación de barras de la celda para seleccionar las semirreacciones.

$$2F^- \rightleftharpoons F_2(g) + 2e^- \qquad (14\text{-}44)$$

puesto que F_2(*g*) no aparece en la representación en notación de barras de la celda.

Ecuación de Nernst en la Medición de Potenciales Estándares de Reducción

El potencial estándar de reducción se define como el potencial que se observaría si la semicelda de interés (con actividades unitarias) se conectara a un electrodo normal de hidrógeno, como en las Figs. 14-7 y 14-8. Sin embargo, no es fácil construir tales celdas debido a que no existen los medios para ajustar las concentraciones y la fuerza iónica de modo que se tengan actividades unitarias. Recuérdese que una solución 1 M no tiene actividad unitaria. En realidad, en ambas semiceldas se emplean actividades menores que la unidad y se utiliza la ecuación de Nernst para extraer el valor de $E°$ a partir del potencial de celda medido en condiciones no estándares.[†] En el electrodo de hidrógeno se usan tampones estándares con pH conocido (Tabla 14-3) con objeto de obtener valores conocidos de $\mathscr{A}_{H^+}$.

En el Problema 14-23 se presenta un ejemplo del uso de la ecuación de Nernst para calcular $E°$.

14-5 RELACIÓN ENTRE $E°$ Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Una celda galvánica produce electricidad debido a que la reacción global de celda no se encuentra en equilibrio. Cuando se utiliza un potenciómetro para medir la diferencia de potencial de celda, sólo se permite que circule una corriente despreciable, de manera que las concentraciones en cada semicelda permanecen prácticamente constantes. Si el potenciómetro se sustituyera por un conductor, circularía una corriente mayor y la concentración de los productos se incrementaría. Este proceso proseguiría hasta que la celda alcanzara el equilibrio. En este punto ya no existe fuerza alguna que mantenga la reacción, y E es igual a cero.
Cuando $E = 0$, la celda está en equilibrio. Por lo tanto, en este caso el cociente de reacción, Q, es igual a la constante de equilibrio, K. Esto permite establecer una importante relación entre K y $E°$ para una reacción química:

En el equilibrio, E (no $E°$) $= 0$

$$E = E° - \frac{0.059\,16}{n} \log Q \quad \text{(en cualquier momento)} \qquad (14\text{-}45)$$

$$0 = E° - \frac{0.059\,16}{n} \log K \quad \text{(en el equilibrio)} \qquad (14\text{-}46)$$

Reagrupando la ecuación 14-46 se obtiene

$$\boxed{\frac{0.059\,16}{n} \log K = E°} \quad \text{a } 25°\text{C} \qquad (14\text{-}47)$$

o bien

$$\boxed{K = 10^{nE°/0.059\,16}} \quad \text{a } 25°\text{C} \qquad (14\text{-}48)$$

Para pasar de la ecuación 14-47 a la 14-48:

$$\frac{0.059\,16}{n} \log K = E°$$

$$\log K = \frac{n}{0.059\,16} E°$$

$$10^{\log K} = 10^{nE°/0.059\,16}$$

$$K = 10^{nE°/0.059\,16}$$

La ecuación 14-48 permite evaluar la constante de equilibrio de cualquier reacción para la cual se conozca $E°$. Por lo contrario, si se conoce la constante de equilibrio de una reacción, esto permite hallar $E°$ mediante la ecuación 14-47.

[†] Un experimento sencillo en el que se utiliza la ecuación de Nernst para medir $E°$ es el descrito por A. Arévalo y G. Pastor, *J. Chem. Ed.*, **62**, 882 (1985).

La columna derecha del Apéndice H permite calcular $E°$ a temperaturas distintas de 25°C. Véanse las instrucciones para hacer este cálculo en la nota al pie de página del Apéndice H.

La forma correcta de la ecuación 14-48 a cualquier temperatura es

$$K = 10^{nFE°/RT \ln 10} \qquad (14\text{-}49)$$

Si se requiere determinar K a una temperatura particular, debe conocerse $E°$ a esa temperatura. El valor de $E°$ depende de la temperatura.
Para la reacción

$$\mathrm{Cu}(s) + 2\mathrm{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{Cu}^{2+} \qquad E° = 0.432 \text{ V} \qquad (14\text{-}50)$$

puede utilizarse la ecuación 14-48 a fin de evaluar K como sigue:

Las cifras significativas para logaritmos y exponentes se consideraron en la Secc. 3-1.

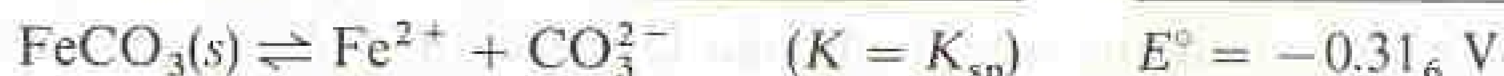
$$K = 10^{(2)(0.432)/(0.059\,16)} = 4 \times 10^{14} \qquad (14\text{-}51)$$

Obsérvese que no se requiere un valor muy grande de $E°$ para producir un valor muy grande de la constante de equilibrio. En la ecuación 14-51, el valor de K se expresa satisfactoriamente con una sola cifra significativa. El valor de E tiene tres cifras significativas. Dos de ellas corresponden al exponente del valor de K (14), y sólo queda una para el coeficiente multiplicador (4).

Mediante una selección juiciosa de semirreacciones es posible evaluar las constantes de equilibrio de reacciones que no son necesariamente redox. Por ejemplo, la suma de las ecuaciones para las dos semirreacciones que siguen da la ecuación del equilibrio de solubilidad para el carbonato ferroso:

$$\mathrm{FeCO_3}(s) + 2\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Fe}(s) + \mathrm{CO_3^{2-}} \qquad E° = -0.756 \text{ V}$$

$$\mathrm{Fe}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{e}^- \qquad E° = +0.44 \text{ V}$$



$$\mathrm{FeCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{CO_3^{2-}} \quad (K = K_{sp}) \qquad E° = -0.31_6 \text{ V}$$

Carbonato ferroso

La reacción global de celda *no necesariamente debe ser una reacción redox.* Se puede seguir utilizando $E°$ para hallar K.

$$K_{ps} = 10^{(2)(-0.31_6)/(0.059\,16)} = 2 \times 10^{-11} \qquad (14\text{-}52)$$

Las mediciones potenciométricas son uno de los procedimientos más apropiados para determinar constantes de equilibrio demasiado grandes o demasiado pequeñas para determinarse por medición directa de las concentraciones de reactivos y productos.

La forma general de un problema que implica la relación entre los valores de $E°$ de semirreacciones y la K de una reacción global es

Cátodo: $E_1°$

Ánodo: $E_2°$

Reacción global: $E_3°, K$

Si se conoce el valor de dos variables cualesquiera es posible calcular el de la tercera.

Si se conocen $E_1°$ y $E_2°$, se puede hallar $E_3°$ (= $E_1° + E_2°$) y K (= $10^{nE_3°/0.059\,16}$). A la inversa, si se conocen $E_3°$ y $E_1°$ o $E_2°$, es posible hallar el valor de $E°$ que falta. Si se conoce K, puede calcularse $E_3°$ y utilizar este último para evaluar $E_1°$ o $E_2°$.

EJEMPLO: Relación entre *E°* y *K*

Supongamos que se tiene la información siguiente:

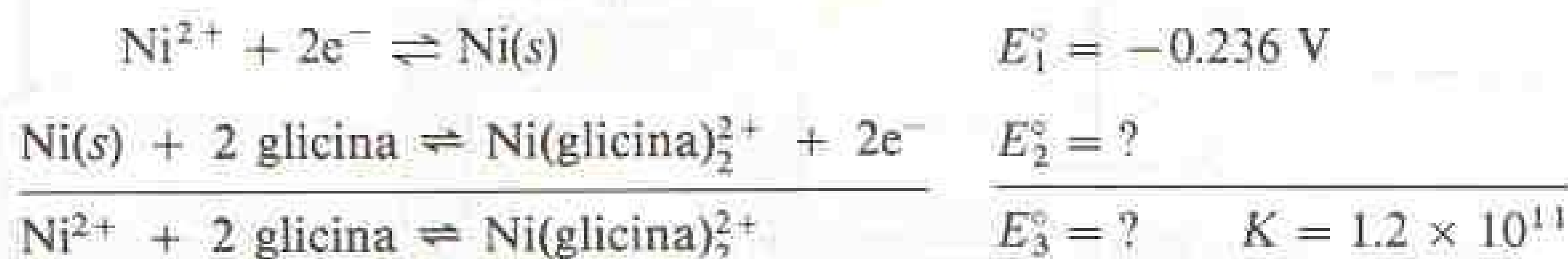
$$\mathrm{Ni}^{2+} + 2 \text{ glicina} \rightleftharpoons \mathrm{Ni(glicina)_2^{2+}} \qquad K = \beta_2 = 1.2 \times 10^{11}$$

$$\mathrm{Ni}^{2+} + 2\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Ni}(s) \qquad E° = -0.236 \text{ V}$$

Partiendo del valor de la constante global de formación para $Ni(glicina)_2^{2+}$ y del valor de $E°$ para el par $Ni^{2+} | Ni(s)$, obtener el valor de $E°$ para la reacción

$$Ni(glicina)_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2 \text{ glicina} \quad (14\text{-}53)$$

A fin de realizar esta tarea es necesario examinar la relación entre las tres reacciones:



$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) \qquad E_1^\circ = -0.236 \text{ V}$$
$$Ni(s) + 2 \text{ glicina} \rightleftharpoons Ni(glicina)_2^{2+} + 2e^- \qquad E_2^\circ = ?$$
$$Ni^{2+} + 2 \text{ glicina} \rightleftharpoons Ni(glicina)_2^{2+} \qquad E_3^\circ = ? \qquad K = 1.2 \times 10^{11}$$

Se sabe que $E_1^\circ + E_2^\circ$ debe ser igual a E_3°, así que es posible inferir el valor de E_2° a condición de que se pueda hallar el de E_3°. Y E_3° puede determinarse a partir de la constante de equilibrio de la reacción global:

$$K = 10^{nE_3^\circ/0.059\,16} \quad \Rightarrow \quad E_3^\circ = \frac{0.059\,16}{n} \log K$$

$$E_3^\circ = \frac{0.059\,16}{2} \log(1.2 \times 10^{11}) = 0.328 \text{ V}$$

de donde

$$E_2^\circ = E_3^\circ - E_1^\circ = 0.564 \text{ V}$$

Dado que E_2° se aplica a una oxidación, el potencial estándar de reducción para la Reacción 14-53 es −0.564 V.

14-6 EMPLEO DE CELDAS COMO DETECTORES QUÍMICOS

Es esencial distinguir dos clases de equilibrios asociados a las celdas galvánicas:

1. equilibrio *entre* las dos semiceldas
2. equilibrio *dentro* de cada semicelda

Cuando una celda galvánica produce una diferencia de potencial no nula (positiva o negativa), la reacción global de celda no puede estar en equilibrio. Se dice que el equilibrio *entre* las dos semiceldas no se ha establecido.

Los elec. .odos de las celdas empleadas como detectores químicos se conectan por medio de un potenciómetro que permite un flujo de corriente despreciable (Recuadro 14-4). Cuando se emplean celdas como detectores químicos, *las semiceldas se dejan preparadas un largo tiempo a fin de que se establezca el equilibrio químico **dentro** de cada semicelda.* Por ejemplo, en la semicelda del lado derecho de la Fig. 14-9, el equilibrio

Una reacción química que ocurre *en una sola semicelda* alcanza el equilibrio, y se supone que permanece en equilibrio. De este modo, tal reacción no es la reacción global de celda.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (14\text{-}54)$$

existe con o sin la presencia de otra semicelda. La Reacción 14-54 no forma parte de la reacción global de celda. Es simplemente una reacción química cuyo equilibrio se establece cuando el $AgCl(s)$ está en contacto con una solución acuosa. En la semicelda izquierda, la reacción

$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H^+ \quad (14\text{-}55)$$

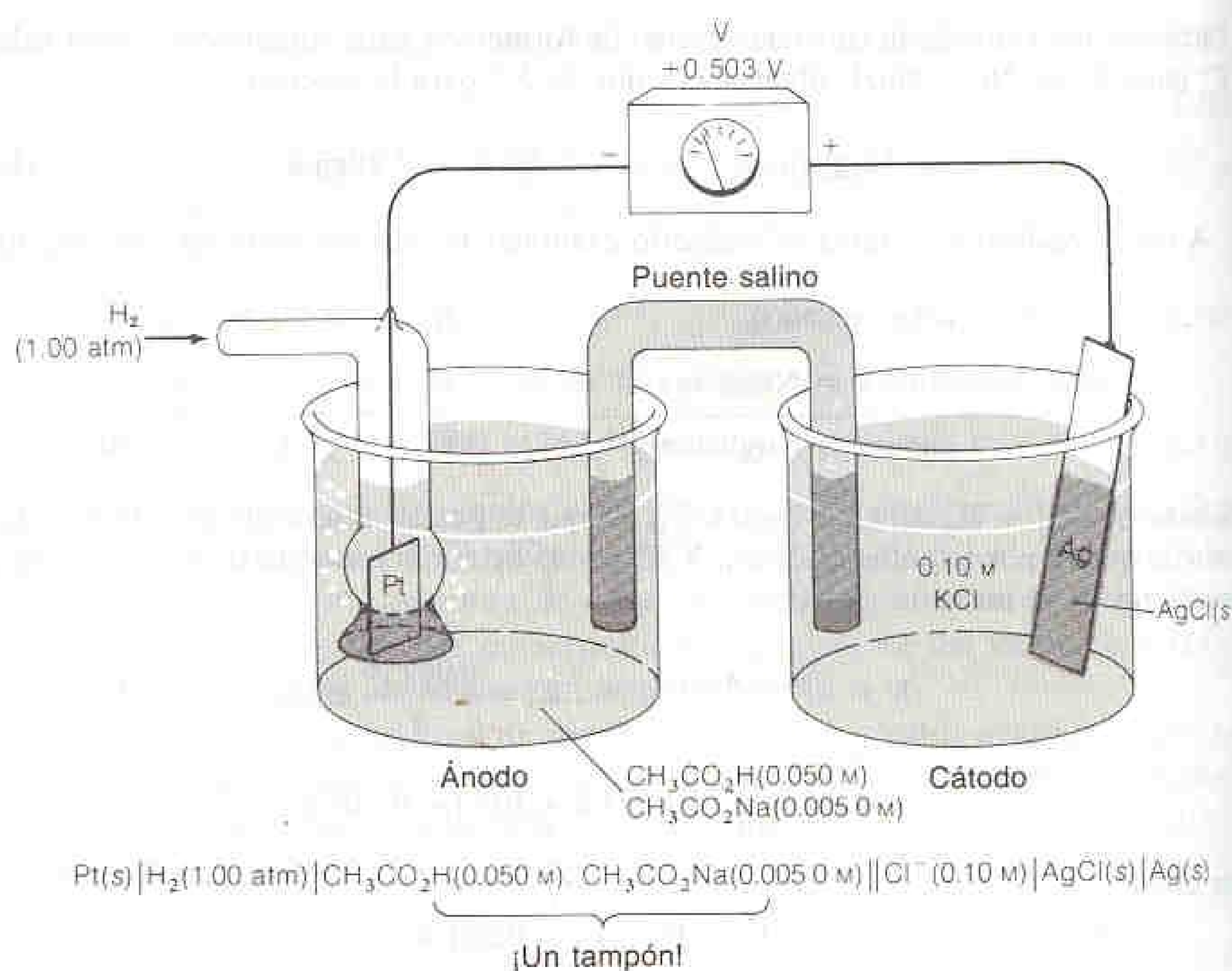


Figura 14-9
Esta celda galvánica puede utilizarse para medir el pH de la semicelda de la izquierda.

también ha alcanzado el equilibrio. Ninguna de las dos es una reacción redox que participe en la reacción global de celda.

La semirreacción de la semicelda derecha de la Fig. 14-9 es

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad E^\circ = 0.222 \text{ V} \tag{14-56}$$

Recuadro 14-4 CONCENTRACIONES EN UNA CELDA EN FUNCIONAMIENTO

¿El hecho de hacer funcionar una celda no cambia las concentraciones en su interior? Sí, aunque los potenciales de celda se miden en condiciones de *flujo despreciable de corriente*. Por ejemplo, la resistencia de un medidor de pH de alta calidad es de 10^{13} Ω. Si este equipo se utiliza para medir una diferencia de potencial de 1 V, la corriente es

$$I = \frac{E}{R} = \frac{1}{10^{13}} = 10^{-13} \text{ A}$$

Si la fuerza electromotriz de la celda de la Fig. 14-6 es de 50 mV, la corriente que circula en el circuito es $0.050 \text{ V}/10^{13}\ \Omega = 5 \times 10^{-15}$ A. Esto corresponde a un flujo de

$$\frac{5 \times 10^{-15} \text{ C/s}}{9.648 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 5 \times 10^{-20} \text{ mol e}^-/\text{s}$$

La rapidez con que se produce Cd^{2+} es de sólo 2.5×10^{-20} mol/s. Es claro que esto no tiene un efecto apreciable sobre la concentración de cadmio en la celda. *El cometido del potenciómetro es medir la diferencia de potencial en la celda sin afectar las concentraciones.*

Si se dejara un puente salino en una celda real durante mucho tiempo, las concentraciones y la fuerza iónica cambiarían debido a la difusión entre cada compartimiento y el puente salino. Se supone que las celdas se instalan por un tiempo suficientemente corto para que este problema no se presente.

Pero, ¿cuál es la semirreacción en la semicelda de la izquierda? El único elemento que presenta dos estados de oxidación es el hidrógeno. Se observa que el $H_2(g)$ burbujea en la celda, y se sabe que cualquier solución acuosa contiene H^+. Por lo tanto, el hidrógeno se encuentra en dos estados de oxidación, y la semirreacción puede expresarse

$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^- \qquad E^\circ = 0 \qquad (14\text{-}57)$$

La reacción global de celda debe ser

$$2AgCl(s) + H_2(g, 1.00 \text{ atm}) \rightleftharpoons 2H^+(x \text{ M}) + 2Cl^-(0.10 \text{ M}) + 2Ag(s) \qquad (14\text{-}58)$$

La reacción no puede estar en equilibrio, puesto que la diferencia de potencial medida es de 0.503 V.

Cuando se escribe la ecuación de Nernst para la reacción global de celda

$$E = 0.222 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}} \qquad (14\text{-}59)$$

se descubre que se conocen todas las cantidades, excepto $[H^+]$ ($[Cl^-] = 0.10$ M y $P_{H_2} = 1.00$ atm). *La diferencia de potencial medida permite hallar la concentración de H^+ en la semicelda izquierda.*

$$0.503 = 0.222 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[H^+]^2[0.10]^2}{(1.00)}$$

$$\Rightarrow \quad [H^+] = 1.76 \times 10^{-4} \text{ M} \qquad (14\text{-}60)$$

Ello, a su vez, permite obtener la constante de equilibrio de la reacción ácido-base que alcanzó el equilibrio en la semicelda izquierda:

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{(0.005\,0)(1.8 \times 10^{-4})}{0.050} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad (14\text{-}61)$$

Pregunta: ¿Por qué puede suponerse que las concentraciones del ácido acético y del ion acetato son iguales a sus concentraciones iniciales (formales)?

La celda de la Fig. 14-9 puede considerarse un *detector* para medir la concentración desconocida de H^+ en la semicelda izquierda. Utilizando este tipo de celda podría determinarse la constante de equilibrio para la disociación de cualquier ácido o la hidrólisis de cualquier base colocados en la semicelda izquierda. El empleo de celdas electroquímicas como detectores se explorará con mayor profundidad en el Cap. 15.

Los problemas al final de este capítulo incluyen varios acertijos diseñados para relacionar conocimientos de electroquímica, equilibrio químico, solubilidad, formación de complejos y química ácido-base. Para resolverlos es necesario entre otras cosas hallar la constante de equilibrio de una reacción que sólo ocurre en una semicelda. La reacción de interés *no* es la reacción global de celda, y ni siquiera es una reacción redox. Una forma apropiada de abordar tales problemas se describe enseguida:

El potencial de una celda galvánica puede utilizarse como detector que proporciona información sobre la concentración de una especie contenida en la celda. Esta celda en particular se comporta como medidor de pH; es un detector de H^+.

Paso 1. Escribir las semirreacciones de ánodo y cátodo y los potenciales estándares correspondientes. Si se ha seleccionado una semirreacción para la que no se encuentra E°, buscar otra forma de escribir la reacción.

Las semirreacciones *deben* implicar especies que aparecen en dos estados de oxidación en la celda.

Paso 2. Escribir la ecuación de Nernst para la reacción global de celda e incluir todas las cantidades conocidas. Si todo está bien, debe haber sólo una incógnita en la ecuación.

Paso 3. Resolver la ecuación para hallar la concentración problema, y utilizar esta concentración para encontrar la solución al problema de equilibrio planteado inicialmente.

EJEMPLO: Análisis de una Celda Muy Compleja

La celda de la Fig. 14-10 puede utilizarse para determinar la constante de formación (K_f) de $Hg(EDTA)^{2-}$. La solución en el compartimiento catódico contiene 0.500 mmol de Hg^{2+} y 2.00 mmol de EDTA en un volumen de 1.00 L tamponado a pH 6.00. Sabiendo que la diferencia de potencial medida es de 0.33 V, hallar el valor de K_f para $Hg(EDTA)^{2-}$.

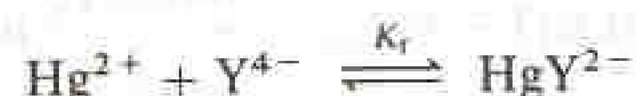
Paso 1. La semicelda izquierda es un electrodo normal de hidrógeno para el que se puede escribir

$$\text{Ánodo:} \quad H_2(g,\ 1.00\ \text{atm}) \rightleftharpoons 2H^+(1.00\ \text{M}) + 2e^- \qquad E° = 0$$

El mercurio es el elemento que presenta dos estados de oxidación en la semicelda derecha: por lo tanto, la reacción catódica puede escribirse

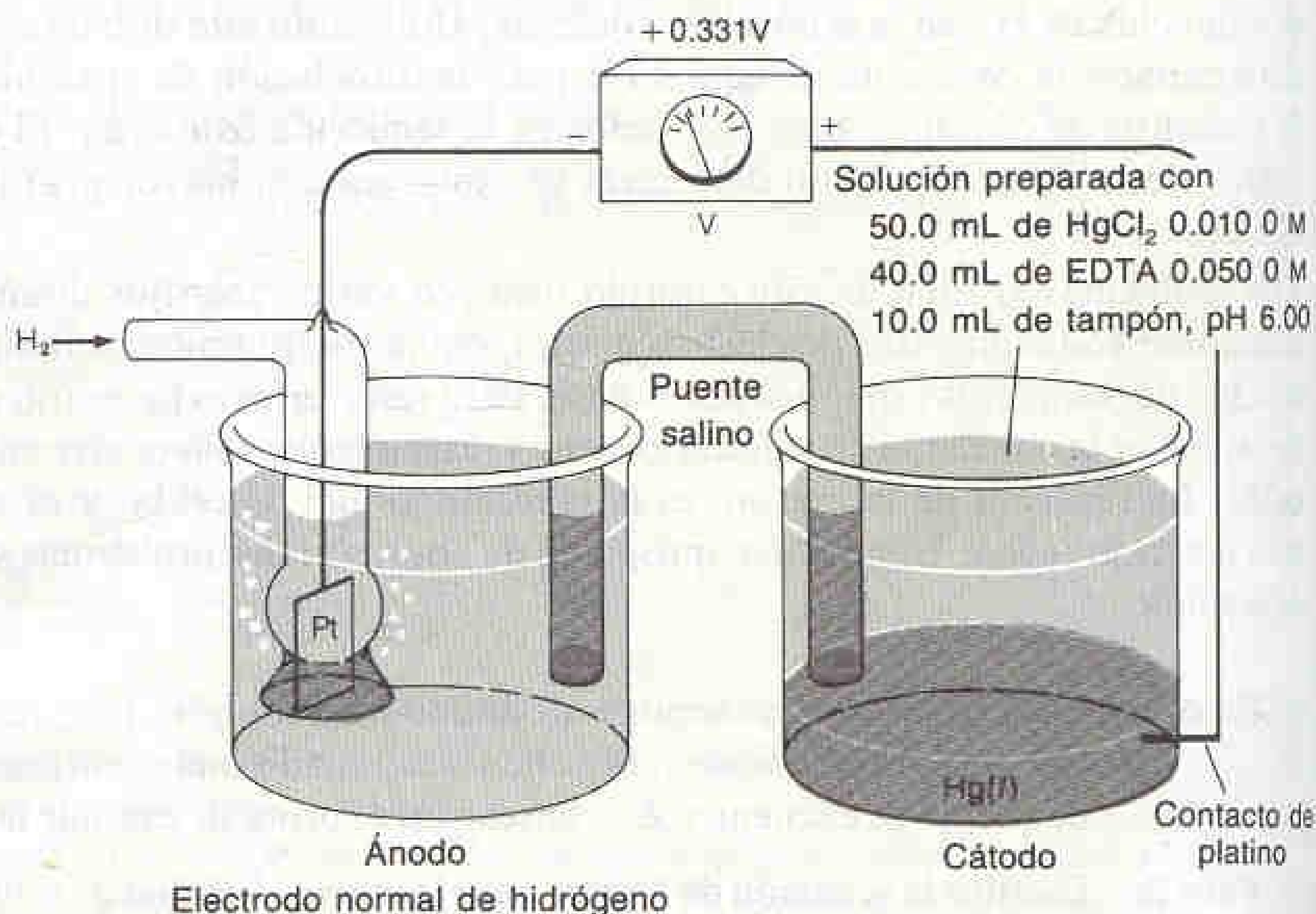
$$\text{Cátodo:} \quad Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) \qquad E° = 0.852\ \text{V}$$

En la semicelda derecha la reacción entre Hg^{2+} y EDTA es



$$Hg^{2+} + Y^{4-} \overset{K_f}{\rightleftharpoons} HgY^{2-}$$

Puesto que se espera que K_f sea grande, puede suponerse que virtualmente todo el Hg^{2+} ha reaccionado para formar HgY^{2-}. Por lo tanto, la concentración de HgY^{2-} es 0.500 mmol/100 mL = 0.005 00 M. El EDTA remanente tiene concentración total de (2.00 − 0.50) mmol/100 mL = 0.015 0 M. El compartimiento catódico contiene entonces HgY^{2-} 0.005 00 M, EDTA 0.015 0 M y una concentración muy pequeña y desconocida de Hg^{2+}.



S.H.E.‖$Hg(EDTA)^{2-}$(*aq*, 0.005 00 M), EDTA(*aq*, 0.015 0 M)|Hg(*l*)

Figura 14-10
Celda galvánica que puede utilizarse para medir la constante de formación del $Hg(EDTA)^{2-}$.

La constante de formación del HgY^{2-} puede escribirse

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

Recuérdese que $[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$.

donde [EDTA] es la concentración formal del EDTA no combinado con el ion metálico. En esta celda, [EDTA] = 0.015 0 M. La fracción de EDTA en la forma Y^{4-} es $\alpha_{Y^{4-}}$, lo cual se consideró en la Secc. 13-2. Puesto que se sabe que $[HgY^{2-}]$ = 0.005 00 M, todo lo que se requiere es hallar $[Hg^{2+}]$ a fin de evaluar K_f.

Paso 2. La reacción global de celda es

$$Hg^{2+} + H_2(g) \rightleftharpoons Hg(l) + 2H^+ \qquad E^\circ = 0.852$$

y la ecuación de Nernst es

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2}\log\frac{[H^+]^2}{[Hg^{2+}]P_{H_2}}$$

Los valores de $[H^+]$ y P_{H_2} se aplican a la semicelda izquierda, donde H^+ y H_2 participan en la reacción redox global de celda.

Paso 3. Introduciendo todos los valores conocidos, puede calcularse el valor de $[Hg^{2+}]$:

$$0.331 = 0.852 - \frac{0.059\ 16}{2}\log\frac{(1.00)^2}{[Hg^{2+}](1.00)}$$

$$[Hg^{2+}] = 2.4 \times 10^{-18}\ \text{M}$$

Este valor de $[Hg^{2+}]$ puede utilizarse para calcular la constante de formación de HgY^{2-}:

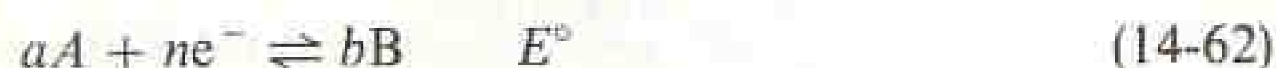
$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} = \frac{(0.005\ 00)}{(2.4 \times 10^{-18})(2.3 \times 10^{-5})(0.015\ 0)}$$
$$= 6 \times 10^{21}$$

El valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ proviene de la Tabla 13-1.

La mezcla de EDTA y $Hg(EDTA)^{2-}$ en el compartimiento catódico actúa como "tampón" que fija la concentración de Hg^{2+}. Ésta, a su vez, define la fuerza electromotriz de la celda.

14-7 ECUACIÓN DE NERNST PARA SEMIRREACCIONES

En el siguiente capítulo será muy útil escribir ecuaciones de Nernst para semirreacciones, del mismo modo en que aquí se han venido escribiendo tales ecuaciones para reacciones globales. La forma de la ecuación de Nernst es la misma en ambos casos. Para la reacción



$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB \qquad E^\circ \qquad (14\text{-}62)$$

la ecuación de Nernst es

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{n}\log\frac{\mathscr{A}_B^b}{\mathscr{A}_A^a} \qquad (14\text{-}63)$$

EJEMPLO: Ecuación de Nernst para unas semirreacciones

Escriba la ecuación de Nernst para la reacción

$$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons FeOOH(s) + 5OH^- \qquad E^\circ = 0.80\ V$$

Utilizando concentraciones en vez de actividades, se escribe

$$E = 0.80\ V - \frac{0.059\,16}{3}\log\frac{[OH^-]^5}{[FeO_4^{2-}]}$$

14-8 EMPLEO DE $E^{\circ\prime}$ EN BIOQUÍMICA

Muchas de las reacciones que ocurren en los organismos vivos son reacciones redox. En este contexto, quizá las reacciones redox más importantes son las implicadas en el proceso respiratorio, en el cual las moléculas de los alimentos se oxidan con O_2 para generar energía o intermediarios metabólicos. Los potenciales estándares de reducción que se han venido utilizando hasta ahora son válidos para sistemas en los que todas las actividades de reactivos y productos son iguales a la unidad. Si en la reacción participa H^+, E° tiene validez cuando pH = 0 ($\mathscr{A}_{H^+} = 1$). *Siempre que* H^+ *aparezca en una reacción redox, o que los reactivos y productos sean ácidos o bases, los potenciales de reducción dependerán del pH.*

Puesto que el pH en el interior de una célula es cercano a 7, los potenciales de reducción válidos a pH 0 no son particularmente apropiados y pueden causar errores. Por ejemplo, a pH 0 el ácido ascórbico (vitamina C) es un agente reductor de mayor fuerza que el ácido succínico. Sin embargo, a pH 7 este orden se encuentra invertido. Es el poder reductor a pH 7 y no a pH 0 el que tiene relevancia para la química de una célula viva.

El potencial formal a pH = 7 se representa como $E^{\circ\prime}$.

El *potencial estándar* de una reacción redox se define para una celda galvánica en la que todas las actividades son iguales a la unidad. El **potencial formal** es el potencial de reducción válido en condiciones *específicas* (las cuales incluyen pH, fuerza iónica, concentración de agentes complejantes, etc.). Los bioquímicos designan $E^{\circ\prime}$ (léase "E cero prima") al potencial formal a pH 7. En la Tabla 14-2 se presentan valores de $E^{\circ\prime}$ para algunos pares redox de importancia biológica.

Relación entre E° y $E^{\circ\prime}$

Considérese la semirreacción

$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB + mH^+ \qquad E^\circ \qquad (14\text{-}64)$$

en la que A representa una especie oxidada y B es una especie reducida. Ambas, A y B, pueden ser ácidos o bases. La ecuación de Nernst para la reducción se escribe

$$E = E^\circ - \frac{0.059\,16}{n}\log\frac{[B]^b[H^+]^m}{[A]^a} \qquad (14\text{-}65)$$

Tabla 14-2
Potenciales de reducción de interés biológico

Reacción	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	+0.816
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	+0.771
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535	+0.535
Citocromo *a* (Fe^{3+}) $\rightleftharpoons$ citocromo *a* (Fe^{2+})	+0.290	+0.290
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.695	+0.281
Citocromo *c* (Fe^{3+}) $\rightleftharpoons$ citocromo *c* (Fe^{2+})	—	+0.254
2,6-Diclorofenolindofenol + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2,6-diclorofenolindofenol reducido	—	+0.22
Deshidroascorbato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ascorbato + H_2O	+0.390	+0.058
Fumarato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ succinato	+0.433	+0.031
Azul de metileno + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ producto reducido	+0.532	+0.011
Glioxilato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ glicolato	—	−0.090
Oxalacetato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ malato	+0.330	−0.102
Piruvato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ lactato	+0.224	−0.190
Riboflavina + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ riboflavina reducida	—	−0.208
FAD + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons FADH_2$	—	−0.219
(Glutatión-S)$_2$ + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 glutatión-SH	—	−0.23
Safranina T + $2e^- \rightleftharpoons$ leucosafranina T	−0.235	−0.289
$(C_6H_5S)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2C_6H_5SH$	—	−0.30
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH$	−0.105	−0.320
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADPH$	—	−0.324
Cistina + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 cisteína	—	−0.340
Acetoacetato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ L-β-hidroxibutirato	—	−0.346
Xantina + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ hipoxantina + H_2O	—	−0.371
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.000	−0.414
Gluconato + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ glucosa + H_2O	—	−0.44
$SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	—	−0.454
$2SO_3^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	—	−527

Nota: Puede consultarse una tabla más completa en *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3a. ed. (Cleveland: CRC Press, 1976), *Physical and Chemical Data*, Vol. 1, págs. 122 a 129.

Para hallar $E°'$ es necesario transformar la ecuación de Nernst en una forma en que el término logarítmico sólo contenga las *concentraciones formales* de A y B elevadas a las potencias *a* y *b*, respectivamente.

$$E = \underbrace{E° + \text{otros términos}}_{\substack{\text{Todo esto se} \\ \text{designa } E°' \\ \text{cuando pH} = 7}} - \frac{0.059\,16}{n} \log \frac{F_B^b}{F_A^a} \tag{14-66}$$

Receta para evaluar $E°'$.

El conjunto completo de los términos comprendidos en la llave, evaluados a pH 7, se denomina $E°'$.

Para transformar [A] o bien [B] en F_A o bien F_B se utilizan ecuaciones como las 12-6, 12-7, 12-19, 12-20 o 12-21, las cuales relacionan la concentración formal

Recuérdese:

Para un ácido monoprótico

$$\text{F} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Para un ácido diprótico:

$$\text{F} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

(esto es, total) de *todas* las formas de un ácido o una base con la concentración de una de sus formas *particulares*. Estas ecuaciones útiles se reproducen enseguida:

Sistema monoprótico: $$[\text{HA}] = \alpha_0\text{F} = \frac{[\text{H}^+]\text{F}}{[\text{H}^+] + K_a} \qquad (14\text{-}67)$$

$$[\text{A}^-] = \alpha_1\text{F} = \frac{K_a\text{F}}{[\text{H}^+] + K_a} \qquad (14\text{-}68)$$

Sistema diprótico: $$[\text{H}_2\text{A}] = \alpha_0\text{F} = \frac{[\text{H}^+]^2\text{F}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (14\text{-}69)$$

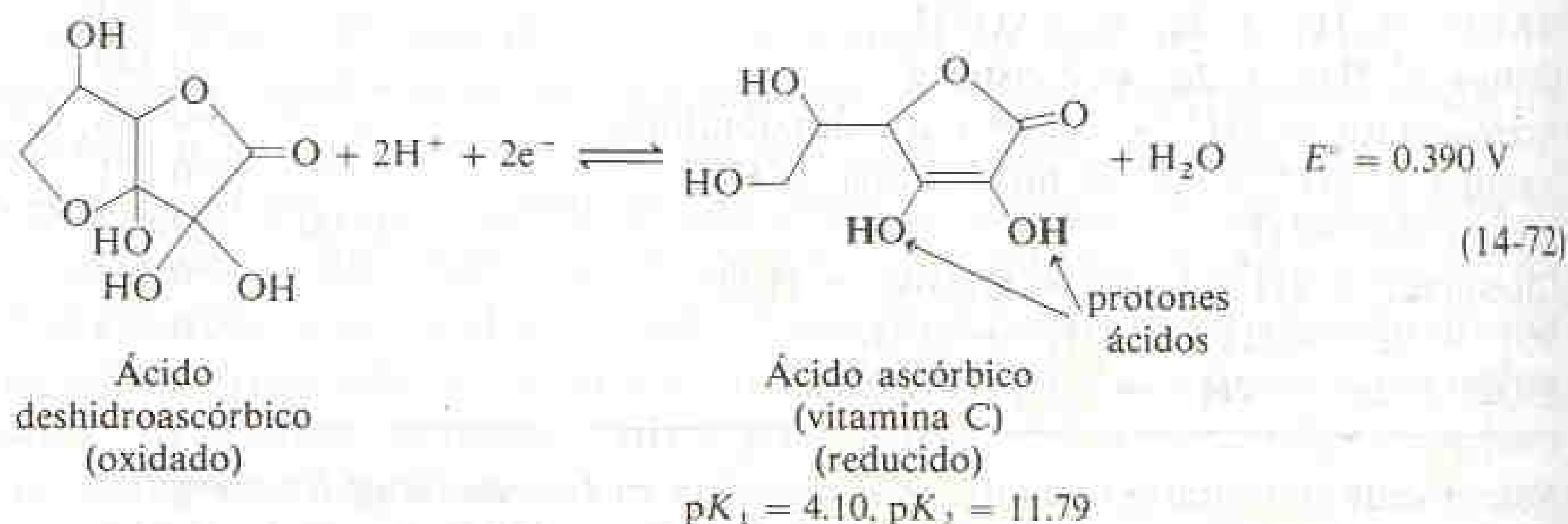
$$[\text{HA}^-] = \alpha_1\text{F} = \frac{K_1[\text{H}^+]\text{F}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (14\text{-}70)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \alpha_2\text{F} = \frac{K_1K_2\text{F}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \qquad (14\text{-}71)$$

donde K_a es la constante de disociación ácida para el HA, y K_1 y K_2 lo son para el H_2A.

EJEMPLO: Cálculo del Potencial Formal

Hallar $E^{\circ\prime}$ para la reacción[†]



Si se abrevia el ácido deshidroascórbico como D y el ácido ascórbico como H_2A, la reducción puede reescribirse

$$\text{D} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$$

para la cual la ecuación de Nernst es

$$E = E^\circ - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{D}][\text{H}^+]^2} \qquad (14\text{-}73)$$

D no es ácido ni base, por lo que $\text{F}_\text{D} = [\text{D}]$. Para el ácido diprótico H_2A puede utilizarse la ecuación 14-69 a fin de expresar $[H_2A]$ en términos de $\text{F}_{\text{H}_2\text{A}}$:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+]^2\text{F}_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 14-73 se obtiene

$$E = E^\circ - \frac{0.059\,16}{2}\log\left(\frac{\dfrac{[\text{H}^+]^2\text{F}_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}}{\text{F}_\text{D}[\text{H}^+]^2}\right)$$

[†] El comportamiento químico del ácido ascórbico se considera en D. T. Sawyer, G. Chericato, Jr. y T. Tsuchiya, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 6273 (1982).

que puede transformarse en

$$E = \underbrace{E° - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}}_{\text{Potencial formal } (= E°' \text{ cuando pH} = 7)} - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{F_{H_2A}}{F_D} \qquad (14\text{-}74)$$

Introduciendo los valores de $E°$, K_1 y K_2 en la ecuación 14-74 y fijando $[H^+] = 10^{-7.00}$, se encuentra $E°' = +0.062$ V.

La línea de trazo continuo de la Fig. 14-11 ilustra la forma en que el potencial formal calculado para la Reacción 14-72 depende del pH. El potencial disminuye

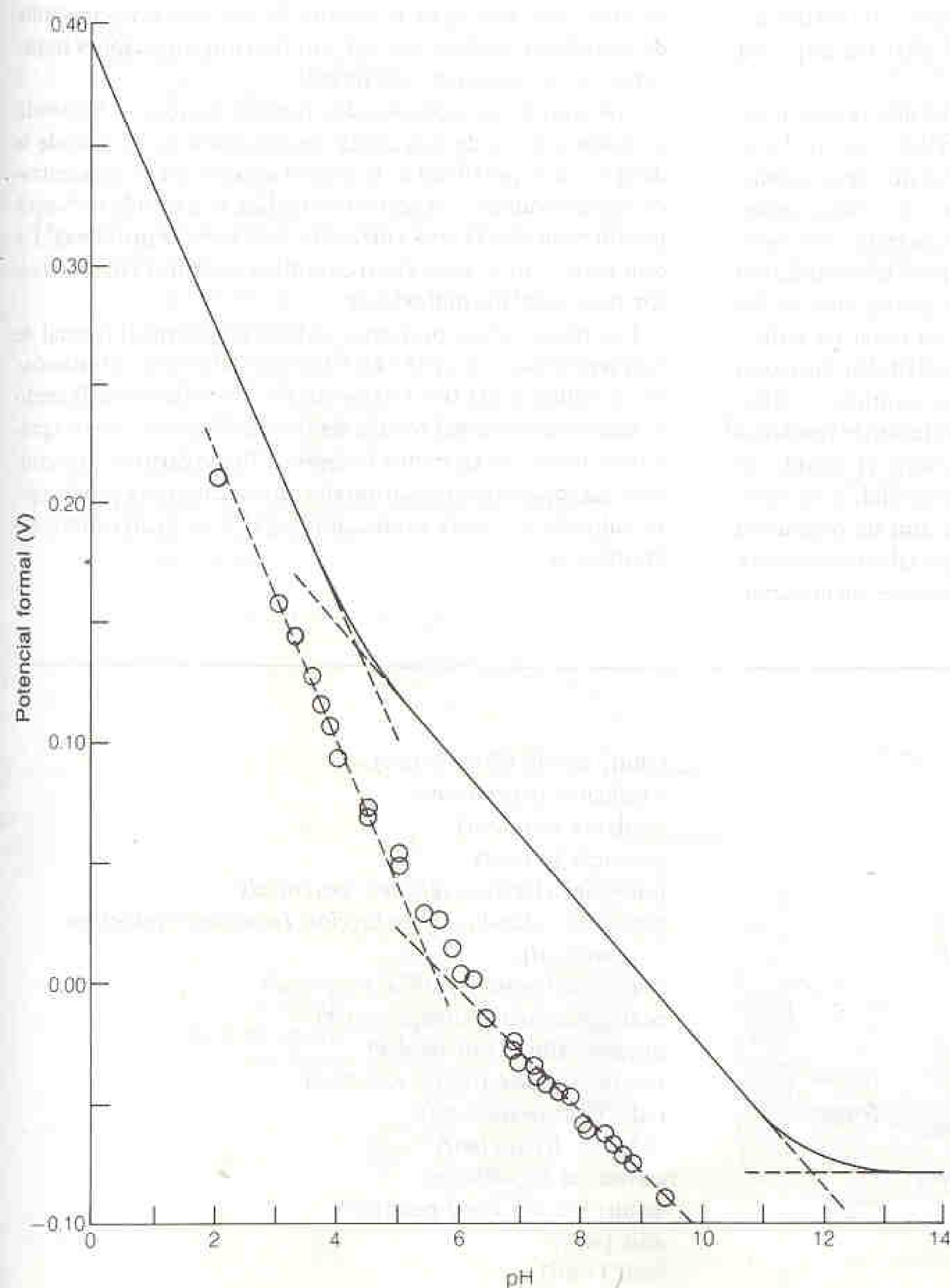


Figura 14-11
Potencial formal de reducción del ácido ascórbico; obsérvese su dependencia respecto al pH. *Línea de trazo continuo:* Gráfica de la función denominada potencial formal en la ecuación 14-74. *Círculos:* Potenciales de reducción de media onda polarográfica experimentales del ácido ascórbico en un medio de fuerza iónica 0.2 M. El potencial de media onda, que se estudia en la Secc. 18-2, es casi igual al potencial formal. A pH elevado (> 12), el potencial de media onda no se estabiliza a una pendiente cero, como predice la ecuación 14-74. En cambio, se produce una reacción de hidrólisis del ácido ascórbico y el comportamiento químico es más complejo que el predicho por la Reacción 14-72. [J. J. Ruiz, A. Aldaz y M. Domínguez, *Can. J. Chem.*, **55**, 2799 (1977); *ibid.*, **56**, 1533 (1978).]

a medida que el pH aumenta, hasta que pH $\approx$ pK_2. Por encima de pK_2, A^{2-} es la forma predominante del ácido ascórbico y no hay protones implicados en la reacción global. por lo tanto, el potencial se vuelve independiente del pH.

Resumen

Cuando una carga igual a q coulombs pasa por una diferencia de potencial de E volts, el trabajo efectuado es $W = E \cdot q$. El trabajo máximo que puede efectuarse en un cambio químico espontáneo se relaciona con el cambio de energía libre: $W = -\Delta G$. Cuando el cambio químico produce un potencial eléctrico, la relación entre la energía libre y el potencial es $\Delta G = -nFE$. La ley de Ohm ($I = E/R$) describe la relación entre corriente, diferencia de potencial y resistencia en un circuito eléctrico. Puede combinarse con las definiciones de trabajo y potencia [P = (trabajo)/tiempo] para obtener $P = E \cdot I = I^2R$.

Una celda galvánica es aquélla en la que una reacción redox espontánea produce electricidad. El electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo, y aquél donde se produce la reducción se llama cátodo. Las dos semiceldas suelen estar separadas por un puente salino que permite a los iones emigrar de un lado a otro a fin de mantener la neutralidad de carga, pero impide que los reactivos contenidos en las dos semiceldas se mezclen. El potencial estándar de reducción de una semirreacción se mide respecto al de un electrodo normal de hidrógeno. En este contexto, los términos "estándar" y "normal" significan que las actividades de reactivos y productos son la unidad. Cuando se invierte el sentido de una reacción, se cambia el signo de su potencial. Una reacción global es la suma de una semirreacción de oxidación y una semirreacción de reducción. El potencial estándar para la reacción global es la suma de los potenciales de las semirreacciones. Cuando se suman varias semirreacciones para obtener otra semirreacción, el potencial estándar de esta última se obtiene igualando la energía libre que le corresponde a la suma de las energías libres de las otras semirreacciones.

Cuando las actividades de reactivos y productos no son iguales a la unidad, el potencial de una semirreacción o de una reacción global está dado por la ecuación de Nernst: $E = E° - (0.059\,16/n)\log Q$ (a 25°C), donde Q es el cociente de reacción; éste tiene la misma forma que una constante de equilibrio, pero se calcula con las concentraciones imperantes en el momento de interés.

Los equilibrios complicados pueden estudiarse haciendo al sistema parte de una celda electroquímica. Si se mide la diferencia de potencial de la celda y se conocen las concentraciones (actividades), excepto una de ellas, la ecuación de Nernst permite calcular la concentración de la especie problema. De esta forma, una celda electroquímica se utiliza como detector para esta misma especie.

Los bioquímicos prefieren utilizar el potencial formal de una semirreacción a pH 7 ($E°'$) en vez del potencial estándar ($E°$), válido a pH 0. El valor de $E°'$ se obtiene escribiendo la ecuación de Nernst para la semirreacción de interés y agrupando todos los términos excepto el del logaritmo que contiene las concentraciones formales de los reactivos y productos. El valor de $E°'$ es la evaluación a pH 7 de los términos así agrupados.

Terminología

agente oxidante (*oxidizing agent*)
agente reductor (*reducing agent*)
ampere (*ampere*)
ánodo (*anode*)
cátodo (*cathode*)
celda galvánica (*galvanic cell*)
cociente de reacción (*reaction quotient*)
corriente (*current*)
coulomb (*coulomb*)
$E°'$ ($E°'$)
electrodo (*electrode*)
electrodo normal de hidrógeno (*standard hydrogen electrode*)
Faraday, constante de (*Faraday constant*)
joule (*joule*)
Latimer, diagrama de (*Latimer diagram*)
Nernst, ecuación de (*Nernst equation*)
Ohm, ley de (*Ohm's law*)
oxidación (*oxidation*)
oxidante (*oxidant*)
potencia (*power*)
potencial eléctrico (*electric potential*)
potencial estándar de reducción (*standard reduction potential*)
potencial formal (*formal potential*)
potenciómetro (*potentiometer*)
puente salino (*salt bridge*)
reacción redox (*redox reaction*)
reducción (*reduction*)
reductor (*reductant*)
resistencia (*resistance*)
semirreacción (*half-reaction*)
volt (*volt*)
watt (*watt*)

Ejercicios

14-A. Una celda de mercurio utilizada para suministrar energía a los marcapasos cardiacos funciona mediante la siguiente reacción:

$$Zn(s) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l) \quad E^\circ = 1.35\ V$$

Si la potencia requerida para que funcione el marcapaso es de 0.010 0 W, ¿cuántos kilogramos de HgO se consumirán en 365 días? ¿Cuantas libras de HgO representa esto? (1 lb = 453.6 g.)

14-B. Calcule E° y K para cada una de las siguientes reacciones.

(a) $I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 10Br^- + 12H^+$

(b) $Cr^{2+} + Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cr(s)$

(c) $Mg(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Cl^-$

(d) $5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O$

(e) $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

(f) $CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+ + I^-$

14-C. Calcule la fuerza electromotriz de cada una de las siguientes celdas.

(a) $Fe(s)|FeBr_2(0.010\ \text{M})||NaBr(0.050\ \text{M})|Br_2(l)|Pt(s)$

(b) $Cu(s)|Cu(NO_3)_2(0.020\ \text{M})||Fe(NO_3)_2(0.050\ \text{M})|Fe(s)$

(c) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|KCl(0.060\ \text{M})||KCl(0.040\ \text{M})|Cl_2(g, 0.50\ atm)|Pt(s)$

14-D. Considere la celda representada en la figura. La reacción anódica puede escribirse en *cualquiera* de dos formas:

$$Ag(s) + I^- \rightarrow AgI(s) + e^- \qquad (1)$$

o bien

$$Ag(s) \rightarrow Ag^+ + e^- \qquad (2)$$

La reacción catódica es

$$H^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad (3)$$

(a) Utilice las Reacciones 2 y 3 para calcular E° y escriba la ecuación de Nernst para la celda.

(b) Utilice el valor de K_{ps} para AgI a fin de calcular $[Ag^+]$ y hallar la fuerza electromotriz de la celda.

(c) Suponga ahora que se desea describir la celda con las Reacciones 1 y 3. Se sabe que la diferencia de potencial de celda (E, no E°) debe ser la misma, independientemente de la descripción que se utilice. Escriba la ecuación de Nernst para las Reacciones 1 y 3 y *utilícela* para obtener E° en la Reacción 1. Compare el valor obtenido con el que se da en el Apéndice H.

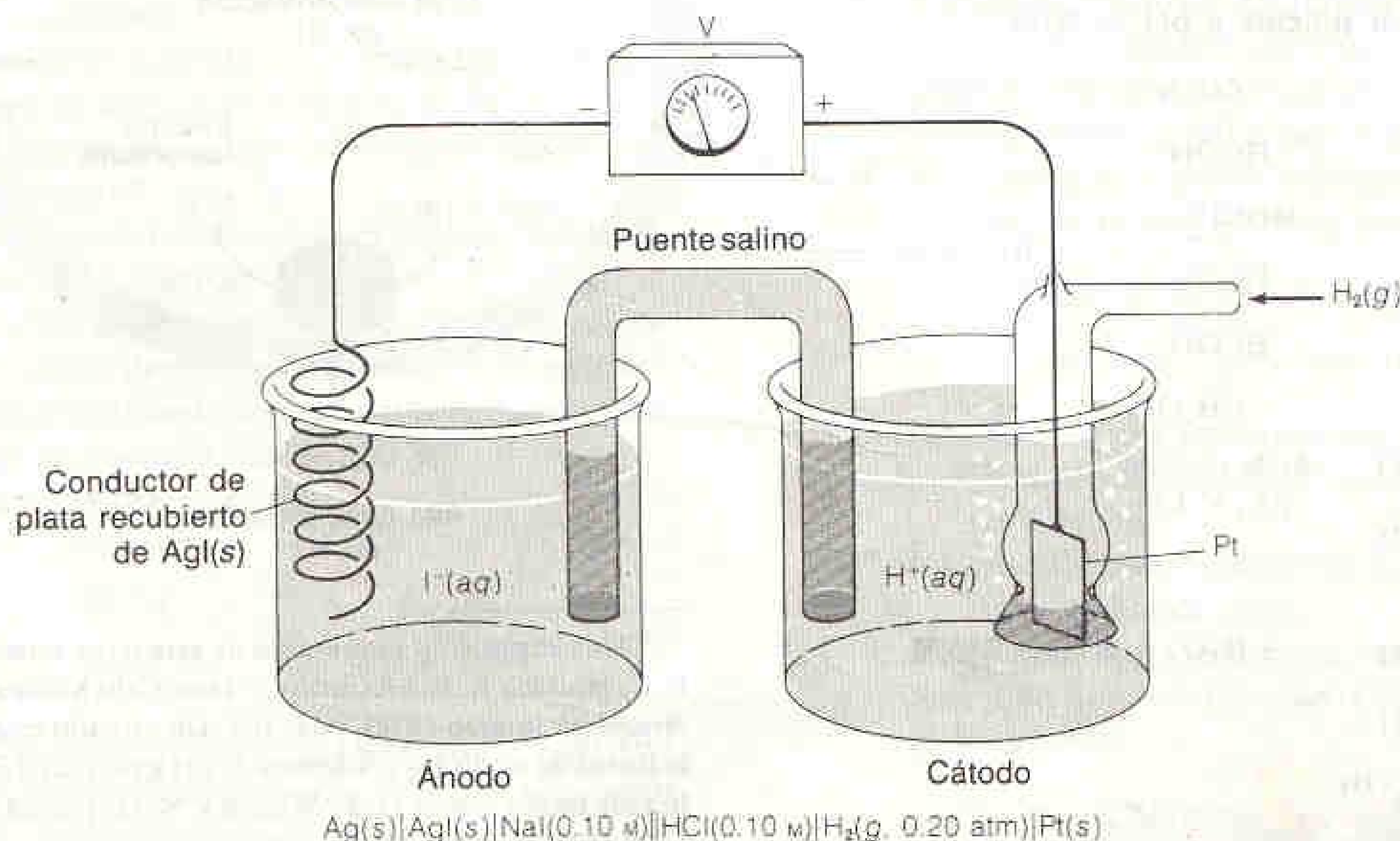
14-E. Calcule la diferencia de potencial de la celda

$$Cu(s)|Cu^{2+}(0.030\ \text{M})||K^+Ag(CN)_2^-(0.010\ \text{M}),\ HCN(0.10\ \text{F}),\ \text{tamponado a pH } 8.21\ |\ Ag(s)$$

Puede referirse a las siguientes reacciones:

$$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^- \quad E^\circ = -0.310\ V$$

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \quad pK_a = 9.21$$



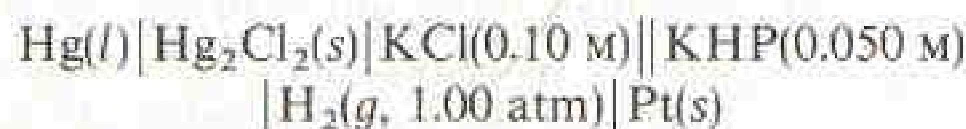
$Ag(s)|AgI(s)|NaI(0.10\ \text{M})||HCl(0.10\ \text{M})|H_2(g,\ 0.20\ atm)|Pt(s)$

14-F. (a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción $PuO_2^+ \rightarrow Pu^{4+}$ y calcule $E°$ para la reacción.

$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{+0.966} PuO_2^+ \xrightarrow{?} Pu^{4+} \xrightarrow{+1.006} Pu^{3+}$$

(b) Prediga si una mezcla equimolar de PuO_2^{2+} y PuO_2^+ puede o no oxidar H_2O a O_2 a pH 2.00. Puede suponer que $P_{O_2} = 0.20$ atm. ¿Se desprenderá O_2 a pH 7.00?

14-G. Calcule la diferencia de potencial de la siguiente celda, en la que KHP es el ftalato ácido de potasio, la sal monopotásica del ácido ftálico.



$$Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|KCl(0.10\ \text{M})||KHP(0.050\ \text{M})|H_2(g,\ 1.00\ \text{atm})|Pt(s)$$

14-H. La siguiente celda tiene fuerza electromotriz de −0.321 V:

$$Hg(l)|Hg(NO_3)_2(0.001\ 0\ \text{M}),\ KI(0.010\ \text{M})||\text{E.N.H.}$$

Calcule la constante de equilibrio para la reacción

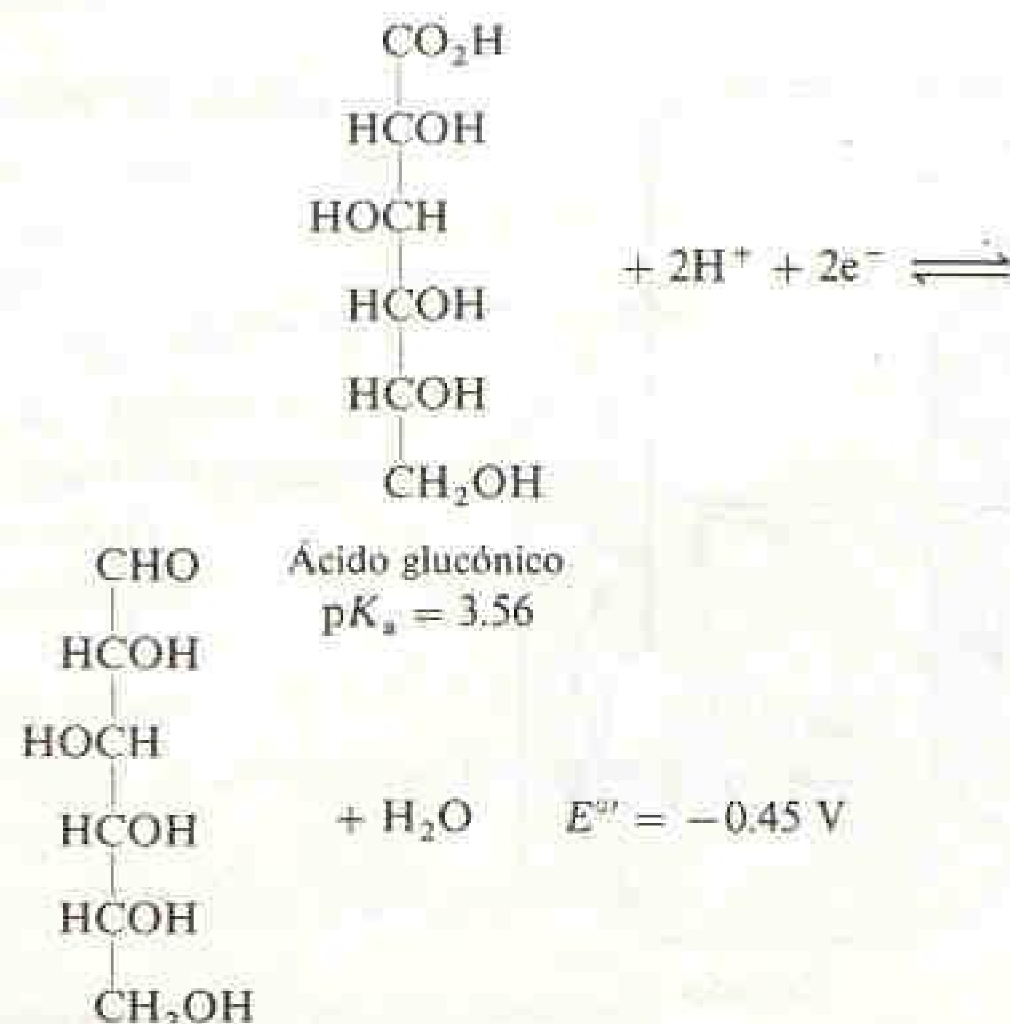
$$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$$

Puede suponerse que las únicas formas del mercurio en solución son Hg^{2+} y HgI_4^{2-}.

14-I. La constante de formación del complejo $Cu(EDTA)^{2-}$ es 6.3×10^{18}, y el valor de $E°$ para la reacción $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ es +0.339 V. Con esta información, halle $E°$ para la reacción

$$CuY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Y^{4-}$$

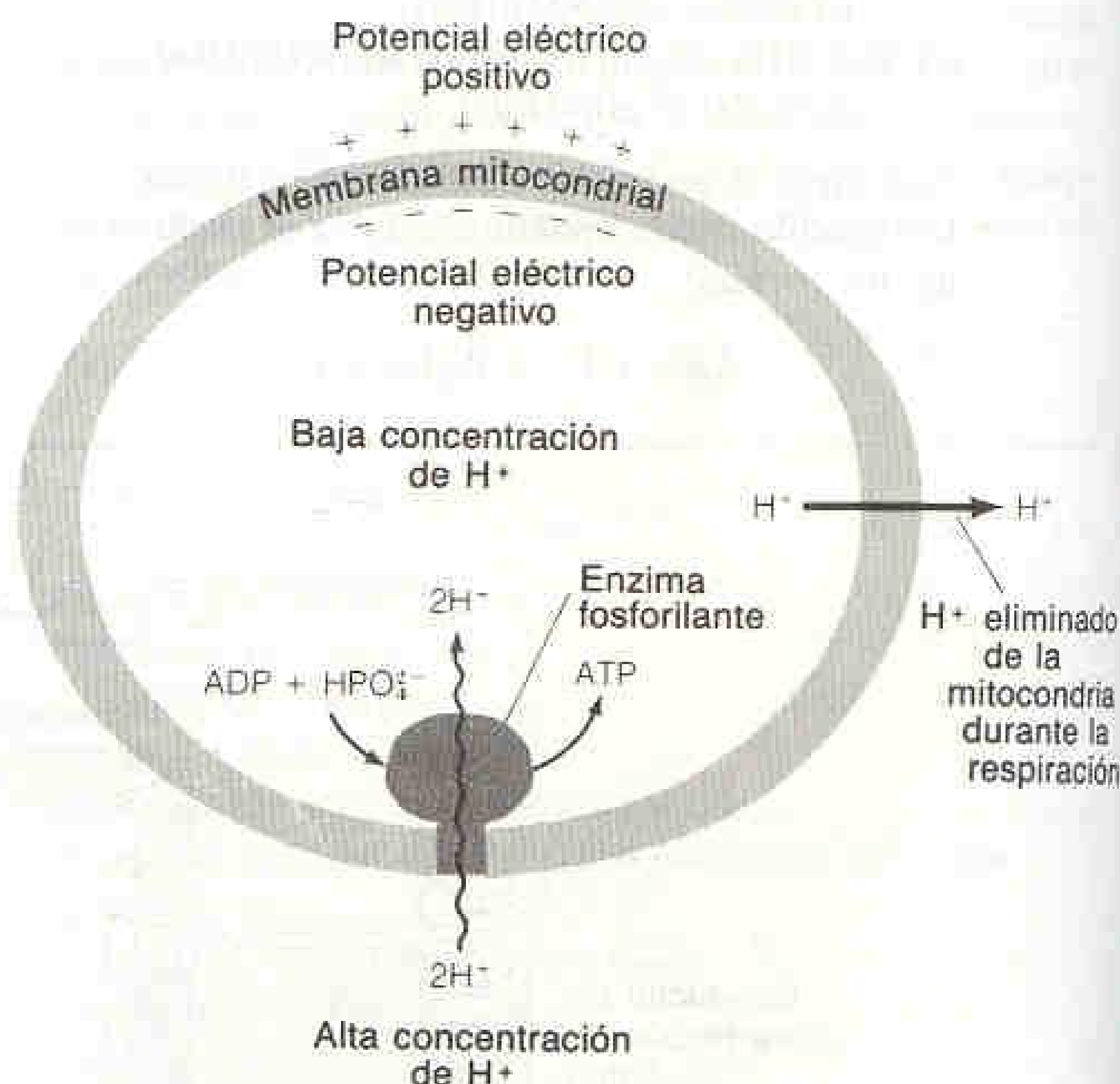
14-J. Utilice la siguiente reacción para establecer cuál de los compuestos, $H_2(g)$ o glucosa, es un agente reductor más potente a pH = 0.00.



14-K. Las células vivas convierten la energía procedente de la luz solar o de la combustión de los alimentos en moléculas de ATP (trifosfato de adenosina), almacenadoras de energía. Para la síntesis de ATP, $\Delta G = +34.5$ kJ/mol. Las células pueden utilizar esta energía cuando el ATP se hidroliza para formar ADP (difosfato de adenosina). En los animales, el ATP se sintetiza cuando una enzima compleja en la membrana mitocondrial es atravesada por protones.† Dos factores intervienen en el movimiento de los protones a través de esa enzima en las mitocondrias (véase la figura). Un factor es el gradiente de concentración de H^+, que aumenta de dentro hacia fuera. Este gradiente se forma debido a que los protones son *bombeados* afuera de la mitocondria por las enzimas que participan en la oxidación de las moléculas de los alimentos. Un segundo factor es el hecho de que el interior de la mitocondria está cargado negativamente con respecto a su parte externa. Para la síntesis de una molécula de ATP es necesario que dos protones atraviesen la enzima de fosforilación.

(a) Cuando una molécula circula de una región de alta actividad a otra de baja actividad, la diferencia de energía libre está dada por

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\mathcal{A}_{\text{alto}}}{\mathcal{A}_{\text{bajo}}}$$



† Una exposición interesante de este tema puede encontrarse en P. C. Hinkle y R. E. McCarthy, "How Cells Make ATP", *Scientific American* (marzo 1978), pág. 104. Un artículo en el que se describe la forma de medir los gradientes de pH y potencial eléctrico en membranas biológicas es D. F. Wilson y N. G. Forman, *Biochem.*, 21, 1438 (1982).

¿Qué tan grande debe ser la diferencia de pH si el paso de dos protones debe proporcionar la energía suficiente para sintetizar una molécula de ATP?

(b) No se han observado diferencias tan grandes de pH en las mitocondrias. ¿Qué magnitud de diferencia de potencial eléctrico entre el interior y el exterior se requiere para que se movilicen los protones con el fin de proveer la energía necesaria para sintetizar el ATP? Para contestar esta pregunta, desprecie cualquier contribución de la diferencia de pH.

(c) Se cree que la energía requerida para la síntesis del ATP es proporcionada por *ambos efectos*, la diferencia de pH y la diferencia de potencial eléctrico. Si la primera es de 1.00 unidad, ¿de cuántos milivolts debe ser la segunda?

Problemas

A14-1. (a) ¿Cuántos electrones constituyen un Coulomb?
(b) ¿Cuántos coulombs hay en un mol de carga?

A14-2. El consumo basal de O_2 por un hombre de 70 kg es aproximadamente de 16 mol de O_2 por día. Este O_2 oxida los alimentos y se reduce a H_2O, con lo que suministra energía al organismo:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

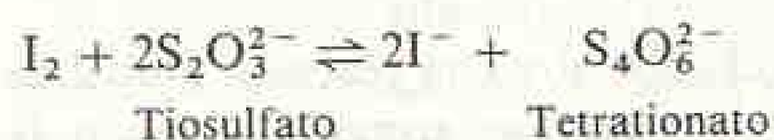
(a) ¿A qué intensidad de corriente (en amperes o coulombs por segundo) corresponde este régimen respiratorio? (La corriente es determinada por el flujo de electrones desde el alimento hacia el O_2.)

(b) Compare su respuesta al inciso anterior con la intensidad de la corriente que circula en el motor de un refrigerador de 500 W a 115 V. Recuerde que potencia (en watts) = trabajo/s = $E \cdot I$.

(c) Si los electrones circulan desde el dinucleótido de nicotinamida-adenina (NADH) hacia el O_2, sufren una caída de potencial de 1.1 V. ¿Cuál es la potencia de salida en watts) del hombre considerado?

A14-3. Un resistor de 2.00 kΩ se conecta a las terminales o bornes de una batería de 6.00 V.
(a) ¿Cuántos electrones circulan por segundo en el circuito?
(b) ¿Qué cantidad de calor (en joules) se produce por cada electrón?
(c) Si el circuito funciona durante 30.0 min, ¿cuántos moles de electrones circulan en el resistor?
(d) ¿Qué tensión debe suministrar la batería para que la potencia sea de 100 W?

A14-4. Considere la reacción redox



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Tiosulfato — Tetrationato

(a) Identifique el agente oxidante situado del lado izquierdo de la ecuación y escriba una semirreacción balanceada para él.

(b) Identifique el agente reductor situado del lado izquierdo de la ecuación y escriba la semirreacción balanceada que le corresponda.

(c) ¿Cuántos coulombs pasan del reductor al oxidante cuando se hace reaccionar 1.00 g de tiosulfato?

(d) Si el régimen de la reacción es de 1.00 g de tiosulfato consumido por minuto, ¿qué corriente (en amperes) circula del reductor al oxidante?

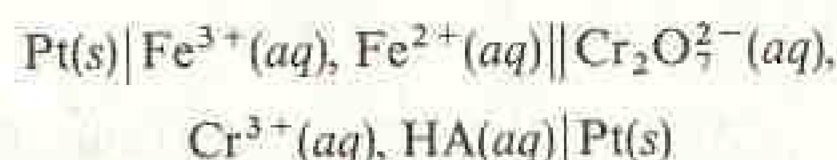
A14-5. Para la reacción $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$, el cambio de energía libre es $\Delta G° = -257$ kJ por mol de CO a 298 K.
(a) Halle $E°$ para esta reacción.
(b) Halle la constante de equilibrio para esta reacción.

A14-6. De los siguientes, ¿cuál es el agente oxidante más fuerte en condiciones estándares (todas las actividades = 1):
HNO_2, Se, UO_2^{2+}, Cl_2, H_2SO_3, o MnO_2?

14-7. De los siguientes, ¿cuál es el agente reductor más fuerte en condiciones estándares (todas las actividades = 1): Se, Sn^{4+}, Cr^{2+}, Mg^{2+} o $Fe(CN)_6^{4-}$?

A14-8. Para cada una de las dos figuras siguientes, describa la celda en notación de barras. Escriba también una reacción anódica para el electrodo izquierdo y una reacción catódica para el electrodo derecho.

A14-9. (a) Dibuje el esquema de la siguiente celda, mostrando la ubicación de cada especie:



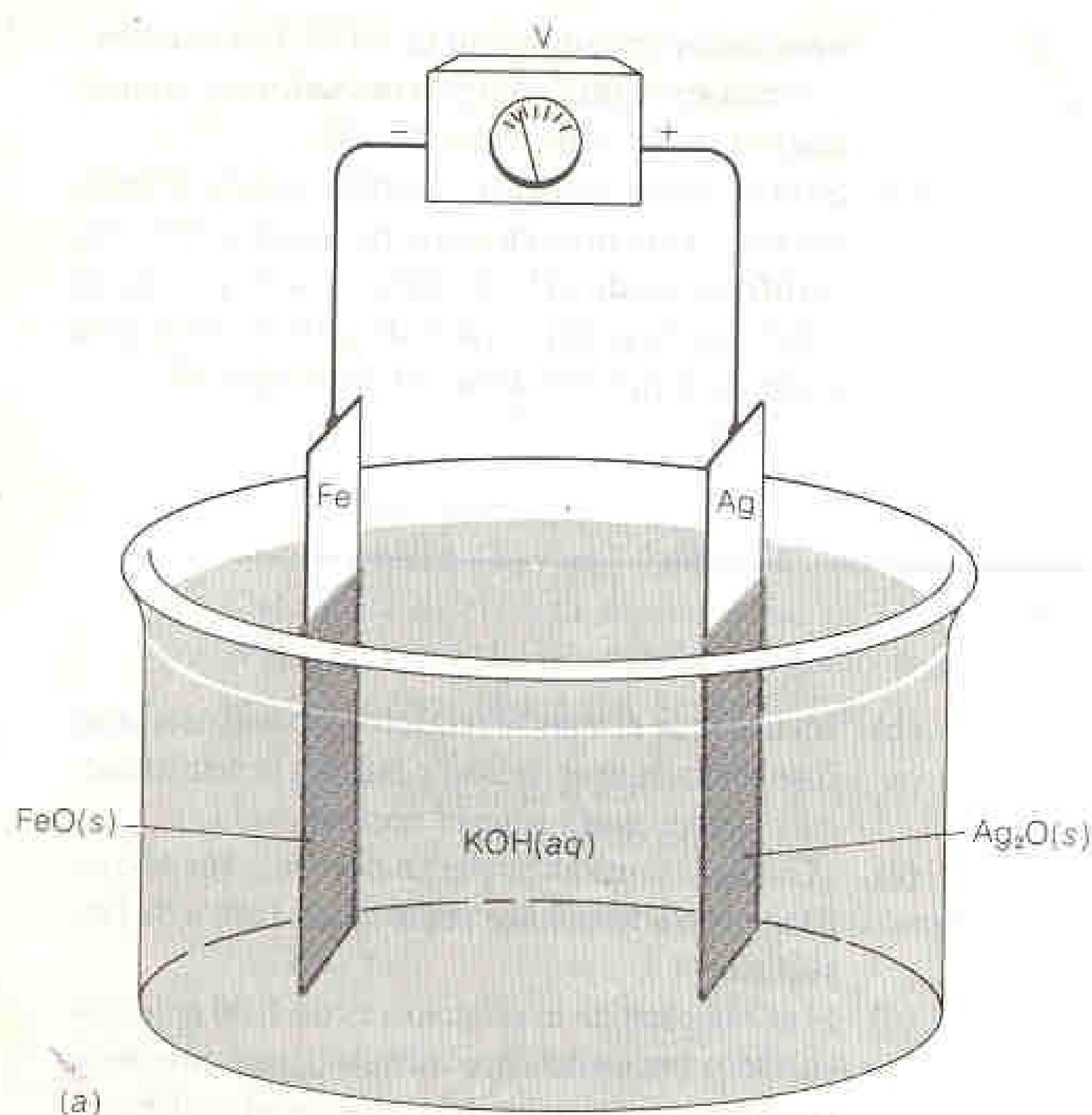
$$Pt(s)|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)||Cr_2O_7^{2-}(aq), Cr^{3+}(aq), HA(aq)|Pt(s)$$

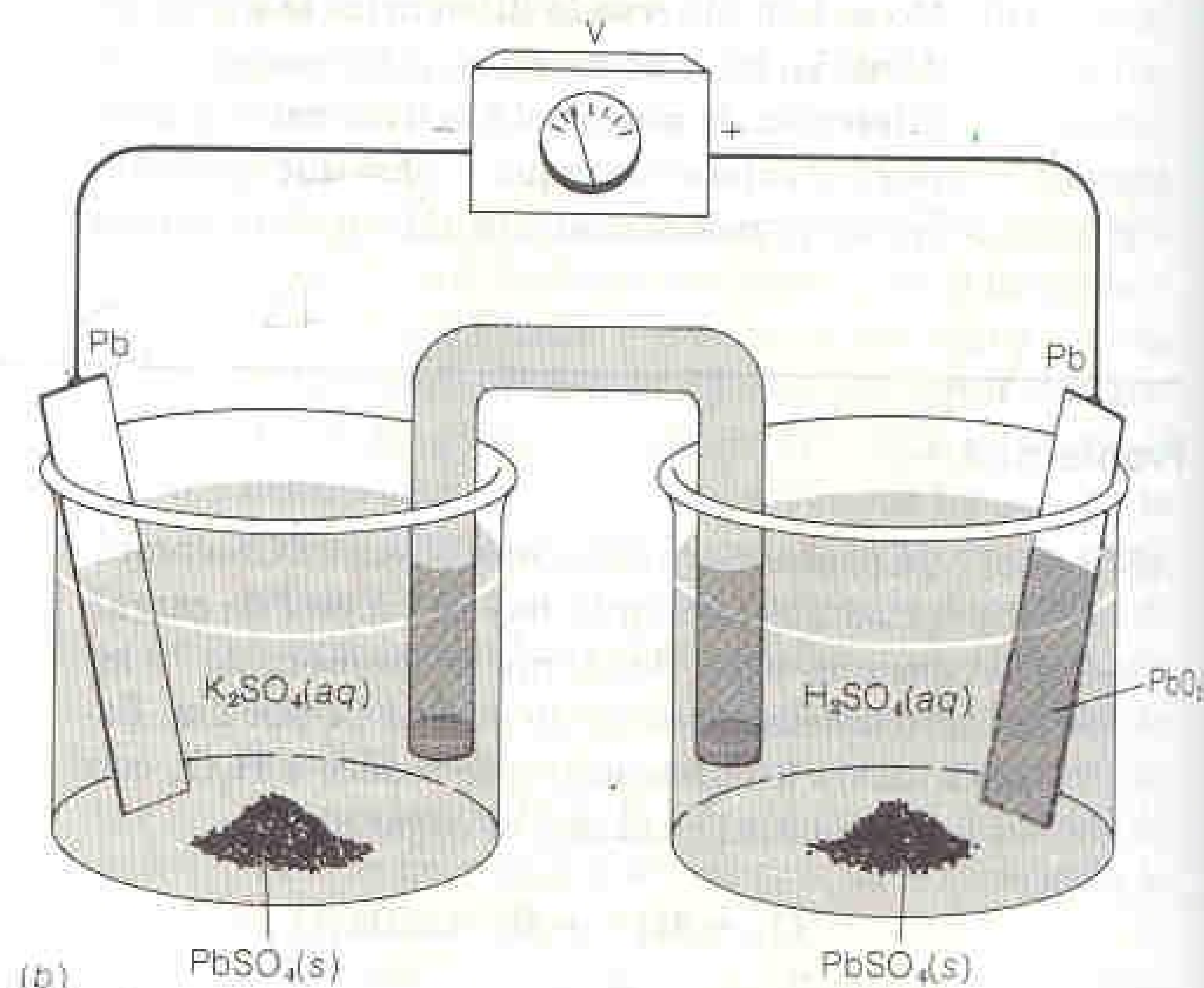
(b) Escriba una semirreacción de oxidación para el electrodo izquierdo y una de reducción para el derecho.

(c) Escriba una ecuación balanceada para la reacción global de celda.

A14-10. Una batería ligera recargable, desarrollada para utilizarse en automóviles eléctricos, se basa en la siguiente celda:

$$Zn(s)|ZnCl_2(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2(l)|C(s)$$





(a) Escriba una semirreacción de oxidación para el electrodo izquierdo y una de reducción para el electrodo derecho.

(b) Si la batería suministra una corriente constante de 1.00×10^3 A durante 1.00 h, ¿cuántos kg de Cl_2 se consumirán?

A14-11. Trace el esquema de cada una de las celdas siguientes, en el que se muestre la ubicación de cada especie química. Para cada celda, escriba una reacción anódica en el electrodo izquierdo y una catódica en el derecho.

(a) $Au(s)|Fe(CN)_6^{4-}(aq), Fe(CN)_6^{3-}(aq)$

$||Ag(CN)_2^-(aq), KCN(aq)|Ag(s)$

(b) $Pt(s)|Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|KCl(aq)$

$||ZnCl_2(aq)|Zn(s)$

A14-12. Considere la semirreacción

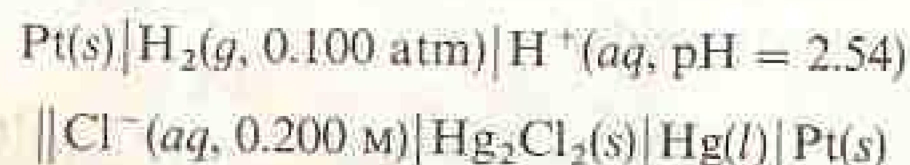
$$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g) \quad E° = -0.238 \text{ V}$$

Arsina

(a) Escriba la ecuación de Nernst para esta semirreacción.

(b) Halle E (no $E°$) cuando pH = 3.00 y P_{AsH_3} = 1.00 torr. (Recuérdese que 1 atm = 760 torr.)

A14-13. Considere la celda



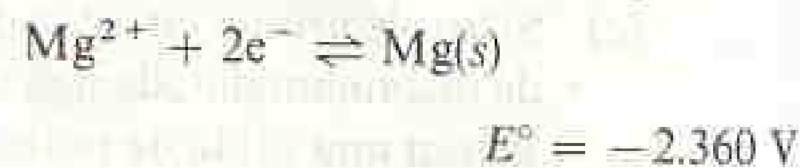
$$Pt(s)|H_2(g, 0.100 \text{ atm})|H^+(aq, \text{pH} = 2.54)$$

$$||Cl^-(aq, 0.200 \text{ M})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)|Pt(s)$$

(a) Escriba una semirreacción para cada electrodo, con la oxidación a la derecha.

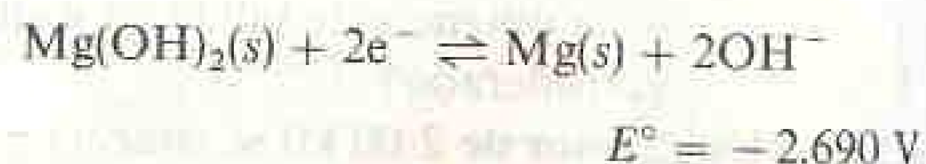
(b) Escriba la reacción global de celda y halle E. Para la semirreacción del Hg_2Cl_2, $E° = 0.268$ V.

A14-14. A partir de las siguientes semirreacciones, calcule el producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$.



$$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$$

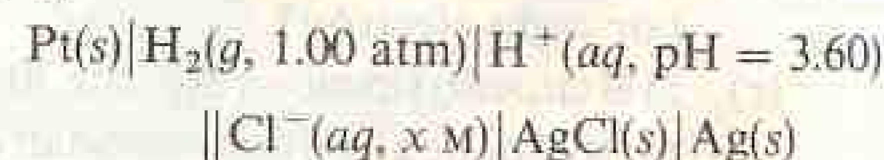
$$E° = -2.360 \text{ V}$$



$$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^-$$

$$E° = -2.690 \text{ V}$$

A14-15. En este problema se utiliza una celda similar a la de la Fig. 14-9 como detector para hallar la concentración de Cl^- en el compartimiento derecho. La celda es



$$Pt(s)|H_2(g, 1.00 \text{ atm})|H^+(aq, \text{pH} = 3.60)$$

$$||Cl^-(aq, x \text{ M})|AgCl(s)|Ag(s)$$

(a) Deduzca una reacción anódica para la semicelda izquierda.

(b) Formule una reacción catódica para la semicelda derecha.

(c) Escriba una reacción global de celda (balanceada) así como la ecuación de Nernst que le corresponde.

(d) Sabiendo que la diferencia de potencial de celda es de 0.485 V, halle $[Cl^-]$ en el compartimiento derecho.

A14-16. En este problema se calcula $E°$ para la reacción $C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$.

(a) Escriba la reacción de Nernst para la semirreacción, utilizando $E°$ del Apéndice H.

(b) Reagrupe la ecuación de Nernst en la forma

$$E = E° + \text{otros términos} - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_2}}$$

(c) La cantidad ($E°$ + otros términos) es $E°'$. Calcule $E°'$ para pH = 7.00.

A14-17. Utilice los valores numéricos de R y de E para deducir la ecuación 14-26 a partir de la ecuación 14-24. ¿Cuál sería el valor de la constante situada antes del término logarítmico a 0°C? y a 37°C?

14-18. Utilice la columna derecha del Apéndice H para hallar el valor de $E°$ en la reacción $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$ a 50°C.

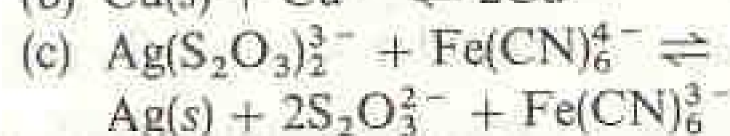
14-19. Aplique el principio de Le Châtelier y las semirreacciones del Apéndice H para determinar cuáles de los siguientes reactivos se vuelven agentes oxidantes más fuertes al disminuir el pH. ¿Cuáles de ellos no cambian y cuáles se vuelven más débiles?

Cl_2	$Cr_2O_7^{2-}$	Fe^{3+}
Cloro	Dicromato	Férrico
MnO_4^-	IO_3^-	
Permanganato	Yodato	

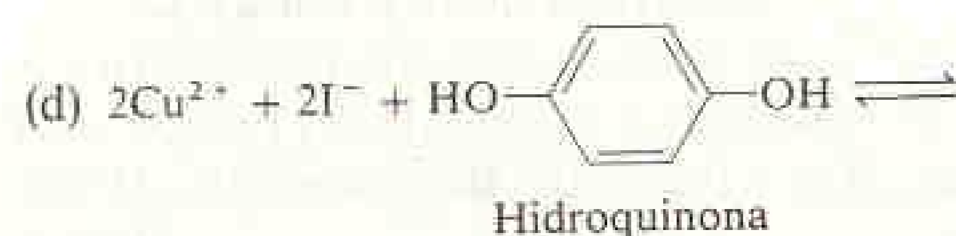
14-20. Calcule $E°$, $\Delta G°$ y K para cada una de las siguientes reacciones.

(a) $4Co^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Co^{2+} + O_2(g) + 4H^+$

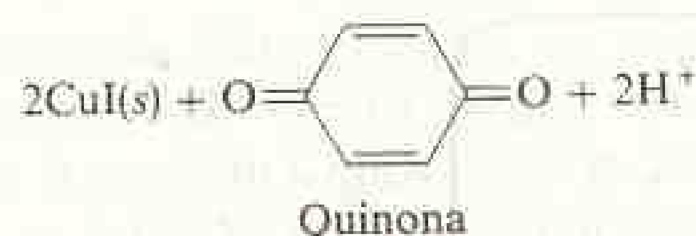
(b) $Cu(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$



(c) $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-} + Fe(CN)_6^{3-}$



Hidroquinona



Quinona

A14-21. Considere un circuito en el cual la semicelda izquierda se forma sumergiendo un alambre de Pt en un vaso de precipitados que contiene una mezcla equimolar de Cr^{2+} y Cr^{3+}. La semicelda de la derecha contiene una barra de Tl inmersa en $TlClO_4$ 1.00 M.

(a) Describa esta celda con notación de barras.

(b) Calcule el potencial de celda.

(c) Escriba la ecuación global espontánea de celda.

(d) Cuando las dos celdas se conectan por medio de un puente salino y un alambre, ¿cuál de las terminales (Pt o Tl) actúa como ánodo?

14-22. Una solución contiene Ce^{3+} 0.100 M, Ce^{4+} 1.00×10^{-4} M, Mn^{2+} 1.00×10^{-4} M, MnO_4^- 0.100 M y $HClO_4$ 1.00 M.

(a) Escriba una reacción global balanceada que pueda ocurrir entre las especies de esta solución.

(b) Calcule $\Delta G°$ y K para la reacción.

(c) Evalúe E para las condiciones descritas.

(d) Calcule ΔG para las condiciones descritas.

(e) ¿A qué pH las concentraciones de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Mn^{2+} y MnO_4^- indicadas antes estarán en equilibrio a 298 K? Esto es, ¿a qué pH no se efectuará ninguna reacción?

14-23. *Medición de un potencial estándar de reducción.* Se monta la siguiente celda para medir el potencial estándar de reducción del par $Ag^+ | Ag$:

$Pt(s)|HCl(0.010\,00\ \text{M}), H_2(g)||$

$AgNO_3(0.010\,00\ \text{M})|Ag(s)$

La temperatura es de 25°C (condición estándar) y la presión es de 751.0 torr. Dado que la presión de vapor del agua es de 23.8 torr a 25°C, en la celda P_{H_2} es de 751.0 − 23.8 = 727.2 torr. La ecuación de Nernst para la celda, incluyendo coeficientes de actividad, es

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + Ag^+ \rightleftharpoons H^+ + Ag(s)$$

$$E = E°_{Ag^+|Ag} - 0.059\,16\log\frac{[H^+]\gamma_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}[Ag^+]\gamma_{Ag^+}}$$

Dado un potencial de celda medido de +0.798 3 V, y utilizando coeficientes de actividad de la Tabla 6-1, calcule $E°_{Ag^+|Ag}$.

14-24. (a) En presencia de ion cianuro, el potencial de reducción de Fe(III) decrece de 0.770 a 0.356 V.

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Férrico Ferroso

$E° = 0.771$ V

$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$

Ferricianuro Ferrocianuro

$E° = 0.356$ V

¿Cuál de los dos iones, Fe^{3+} o Fe^{2+}, se estabiliza más al complejarse con CN^-?

(b) Utilice el Apéndice H para contestar la misma pregunta cuando el ligando es fenantrolina en lugar de cianuro.

Fenantrolina

14-25. Considere la celda

$$\text{E.N.H.} \| Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq, 0.010\ \text{M}),$$

$$S_2O_3^{2-}(aq, 0.050\ \text{M}) | Ag(s)$$

(a) Utilice la semirreacción $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$ para calcular el potencial de celda (E, no $E°$).

(b) De manera alternativa, la celda podría haberse descrito mediante la semirreacción $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. Utilice el potencial de celda del inciso anterior para calcular $[Ag^+]$ en la semicelda derecha.

(c) Utilice la respuesta al inciso (b) para hallar la constante de formación de la reacción

$$Ag^+ + \underset{\text{Tiosulfato}}{2S_2O_3^{2-}} \xrightleftharpoons{K_f} Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

14-26. (a) Represente con notación de barras la celda de la figura.

(b) Calcule el potencial de celda (E, no $E°$) y determine en qué sentido circulan los electrones en el potenciómetro.

(c) La semicelda izquierda se carga con 14.3 mL de $Br_2(l)$ (densidad = 3.12 g/mL). El electrodo de aluminio está constituido por 12 g de Al. ¿Cuál de los dos elementos, Br_2 o Al, es el reactivo limitante en esta celda? (Esto es, ¿cuál de los dos reactivos se consume primero?)

(d) Si de alguna manera la celda se manipula en condiciones tales que produce una tensión constante de 1.50 V, ¿cuánto trabajo eléctrico se habrá realizado cuando se hayan consumido 0.231 mL de $Br_2(l)$?

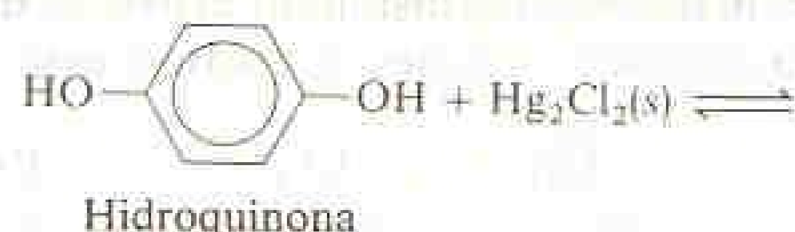
(e) Si el potenciómetro se sustituye por un resistor de 1.20 kΩ y si el calor disipado por éste es de 1.00×10^{-4} J/s, ¿con qué rapidez (gramos por segundo) se disuelve el Al(s)? (En este caso, la diferencia de potencial no es de 1.50 V.)

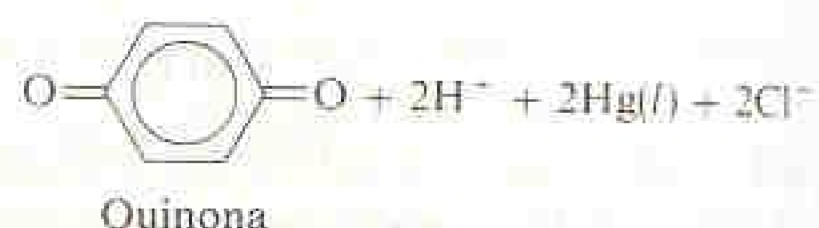
14-27. Suponga que en la celda $Pb(s) | PbF_2(s) | F^-(aq) \| Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$ las concentraciones de NaF y KCl son ambas iguales a 0.10 M.

(a) Utilice las semirreacciones $Pb(s) + 2F^- \rightleftharpoons PbF_2(s) + 2e^-$ y $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ para calcular la diferencia de potencial de celda.

(b) Calcule ahora la diferencia de potencial de celda utilizando las reacciones $Pb(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$ y $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. Para esta parte, se requieren los productos de solubilidad de PbF_2 y AgCl.

14-28. El electrodo de quinhidrona se introdujo en 1921 como medio para medir el pH. En la figura de la página siguiente se presenta una celda en la que se utiliza este electrodo. La solución cuyo pH debe determinarse se coloca en la semicelda izquierda, la cual también contiene una cantidad equimolar de quinona e hidroquinona. La reacción de celda es

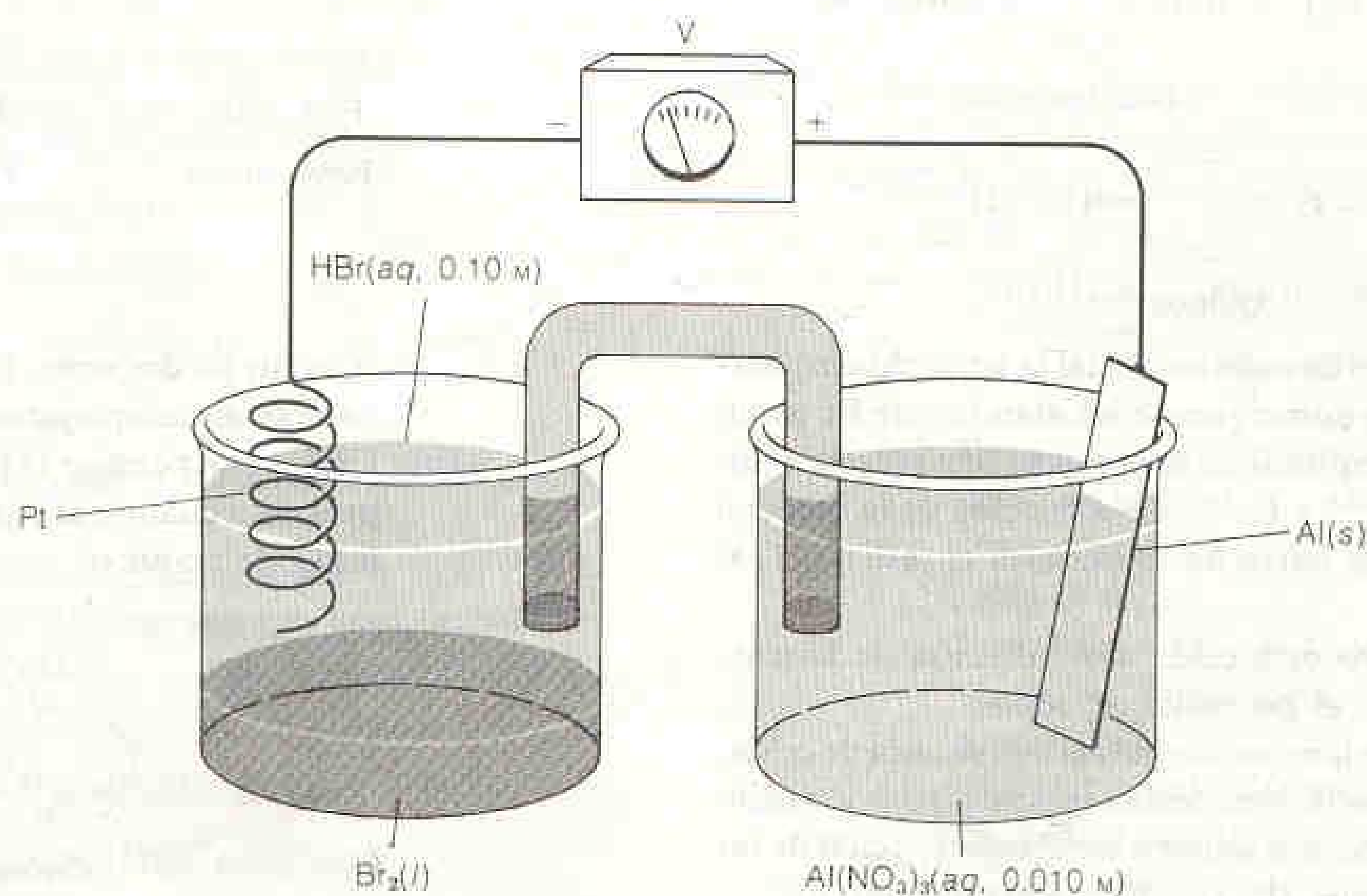


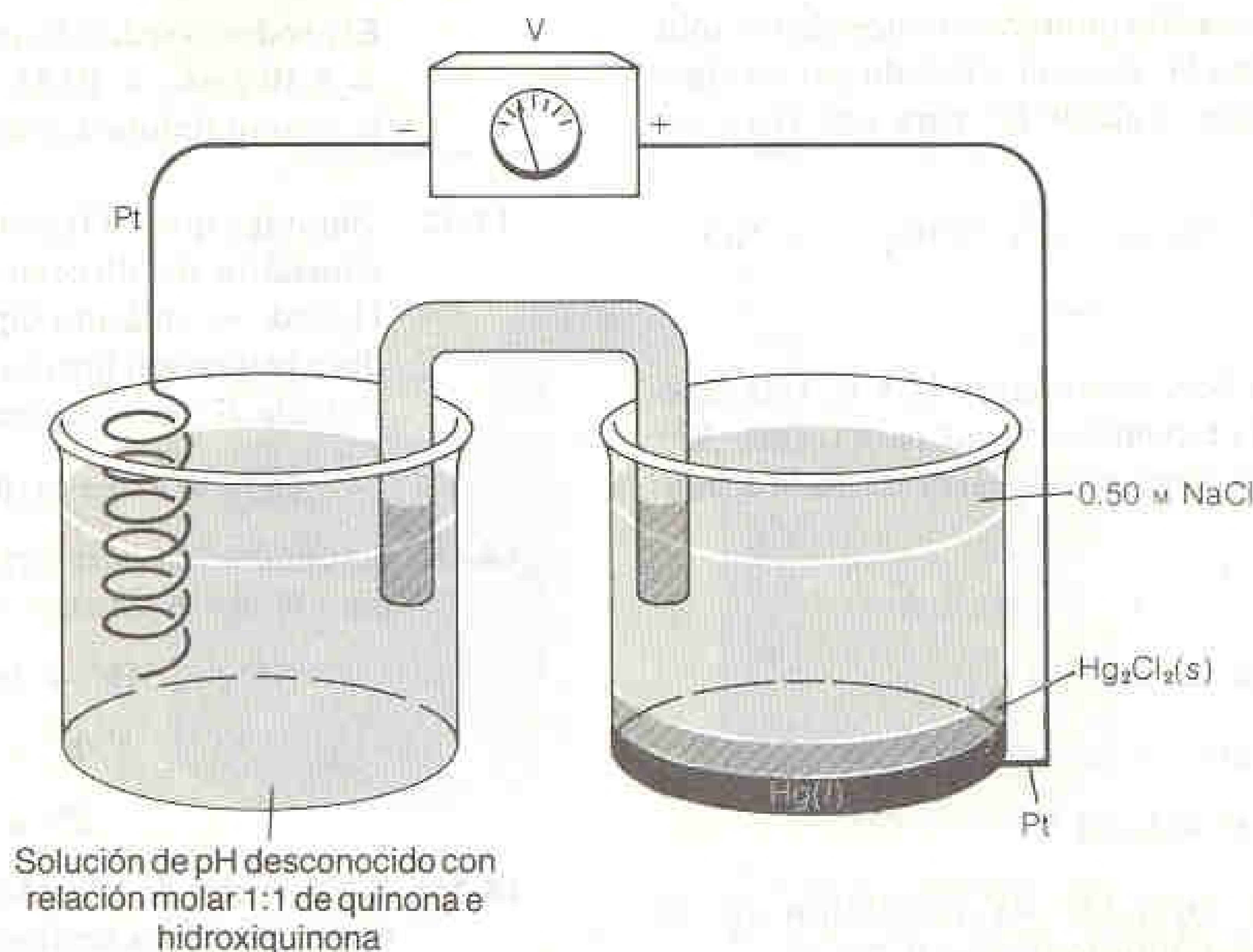


(a) Si no se toman en cuenta las actividades y se utiliza la relación pH = $-\log[H^+]$, la ecuación de Nernst puede expresarse como

$$E(\text{celda}) = A + B \cdot \text{pH}$$

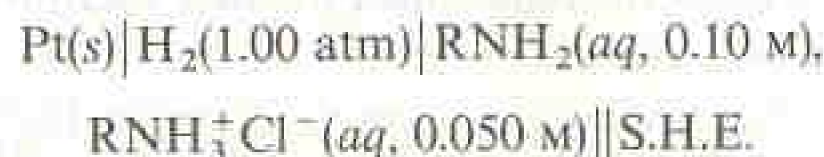
donde A y B son constantes. Halle los valores numéricos de A y B a 25°C.





(b) Si el pH fuera de 4.50, ¿en qué sentido circularían los electrones en el potenciómetro?

14-29. La fuerza electromotriz de la siguiente celda es de 0.490 V. Halle K_b para la base orgánica RNH_2.



$$\text{Pt}(s)|\text{H}_2(1.00\text{ atm})|\text{RNH}_2(aq, 0.10\text{ M}),$$
$$\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-(aq, 0.050\text{ M})||\text{S.H.E.}$$

14-30. Sabiendo que para $Pd(OH)_2$ se tiene $K_{ps} = 3 \times 10^{-28}$ y que el potencial estándar de la reacción $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$ es 0.915 V, calcule el potencial estándar de la semirreacción

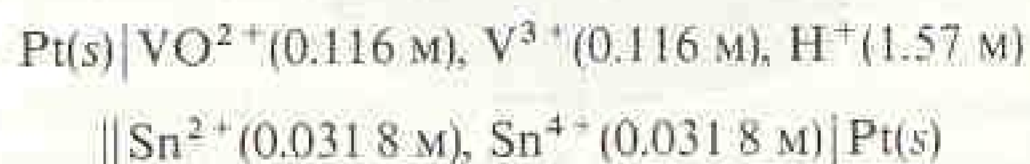
$$\text{Pd(OH)}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}(s) + 2\text{OH}^-$$

14-31. A partir de los potenciales estándares de reducción para $Br_2(aq)$ y $Br_2(l)$ que se presentan en el Apéndice H, calcule la solubilidad (g/L) de Br_2 en agua a 25°C.

14-32. La energía libre estándar de vaporización del $Cl_2(aq)$ es $\Delta G° = -6.9$ kJ/mol a 298 K. Dado que para la reacción $Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$ se tiene $E° = 1.360$ V, calcule $E°$ para la reacción

$$\text{Cl}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(aq).$$

14-33. Para la siguiente celda, se tiene E (no $E°$) $= -0.289$ V. Escriba la reacción global de celda y calcule su constante de equilibrio. Para contestar esta pregunta no utilice los valores de $E°$ del Apéndice H.



$$\text{Pt}(s)|\text{VO}^{2+}(0.116\text{ M}), \text{V}^{3+}(0.116\text{ M}), \text{H}^+(1.57\text{ M})$$
$$||\text{Sn}^{2+}(0.031\,8\text{ M}), \text{Sn}^{4+}(0.031\,8\text{ M})|\text{Pt}(s)$$

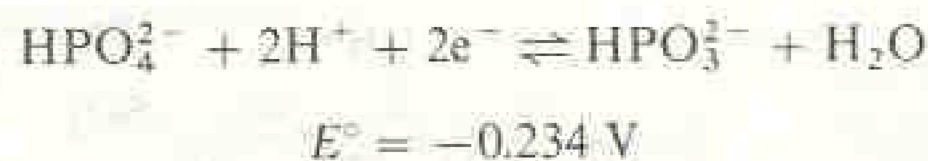
14-34. La siguiente celda tiene potencial de 1.018 V. Halle K_a para el ácido fórmico, HCO_2H.

$$\text{Pt}(s)|\text{UO}_2^{2+}(0.050\text{ M}), \text{U}^{4+}(0.050\text{ M}),$$

$$\text{HCO}_2\text{H}(0.10\text{ M}), \text{HCO}_2\text{Na}(0.30\text{ M})$$

$$||\text{Fe}^{3+}(0.050\text{ M}), \text{Fe}^{2+}(0.025\text{ M})|\text{Pt}(s)$$

14-35. Utilice la reacción

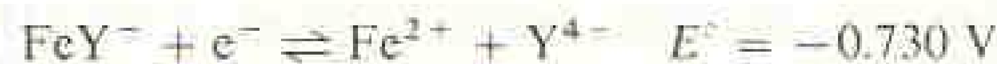


$$\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
$$E° = -0.234\text{ V}$$

y constantes de disociación del Apéndice G a fin de calcular $E°$ para la reacción

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

14-36. Considerando la siguiente información



$$\text{FeY}^- + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-} \quad E° = -0.730\text{ V}$$

$$\text{FeY}^{2-}: \quad K_f = 2.1 \times 10^{14}$$

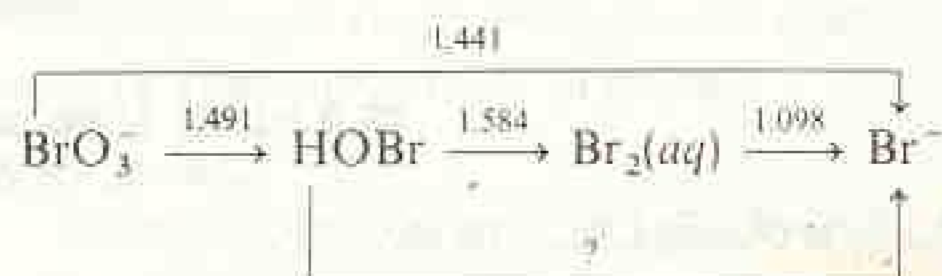
$$\text{FeY}^-: \quad K_f = 1.3 \times 10^{25}$$

calcule el potencial estándar de la reacción

$$\text{FeY}^- + e^- \rightleftharpoons \text{FeY}^{2-}$$

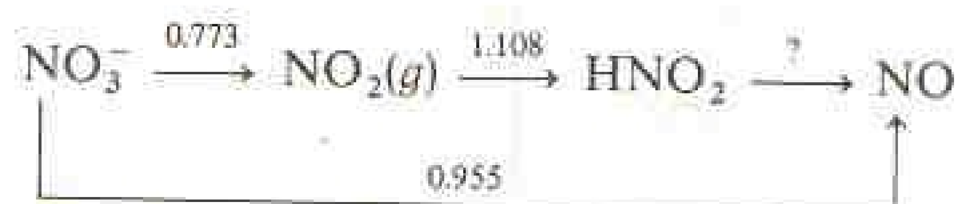
donde Y es EDTA.

14-37. Escriba una reacción química balanceada (en solución ácida) para la reacción señalada por un signo de interrogación enseguida. Calcule $E°$ para esta reacción.



$$\text{BrO}_3^- \xrightarrow{1.491} \text{HOBr} \xrightarrow{1.584} \text{Br}_2(aq) \xrightarrow{1.098} \text{Br}^-$$
(1.441: $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$; ?: $\text{HOBr} \rightarrow \text{Br}^-$)

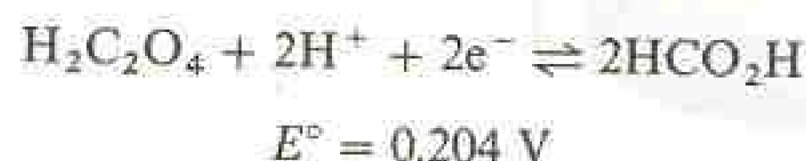
14-38. Escriba una ecuación química balanceada (en solución ácida) para la reacción señalada por un signo de interrogación. Calcule $E°$ para esta reacción.


$$NO_3^- \xrightarrow{0.773} NO_2(g) \xrightarrow{1.108} HNO_2 \xrightarrow{?} NO \quad (NO_3^- \xrightarrow{0.955} NO)$$

14-39. ¿Qué relación debe existir entre $E_1°$ y $E_2°$ si la especie X^+ dismuta espontáneamente para formar X^{3+} y $X(s)$? Escriba la reacción balanceada de la dismutación.

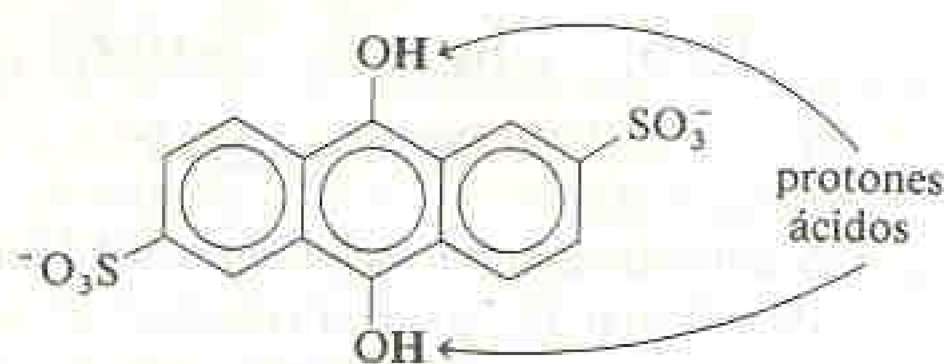
$$X^{3+} \xrightarrow{E_1°} X^+ \xrightarrow{E_2°} X(s)$$

14-40. Calcule $E°'$ de la reacción


$$H_2C_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCO_2H \qquad E° = 0.204 \text{ V}$$

14-41. El potencial estándar de reducción de la antraquinona-2,6-disulfonato es 0.229 V.

Antraquinona-2,6-disulfato

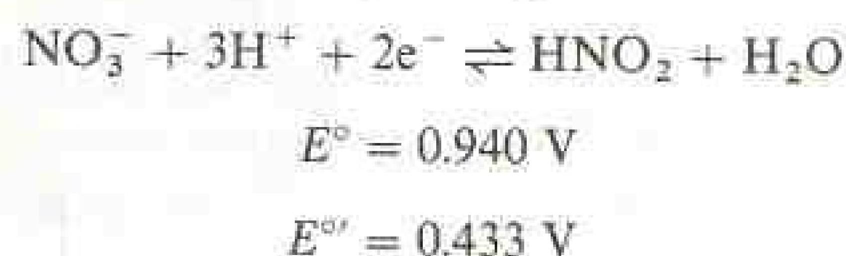


El producto reducido es un ácido diprótico con $pK_1 = 8.10$ y $pK_2 = 10.52$. Calcule $E°'$ (pH = 7) para la antraquinona-2,6-disulfonato.

14-42. Suponga que HOx es un ácido monoprótico cuya constante de disociación es 1.4×10^{-5} y que H_2Red^- es un ácido diprótico cuyas constantes de disociación son iguales a 3.6×10^{-4} y 8.1×10^{-8}. Calcule $E°$ para la reacción

$$HOx + e^- \rightleftharpoons H_2Red^- \qquad E°' = 0.062 \text{ V}$$

14-43. Considerando la información que sigue, halle K_a para el ácido nitroso, HNO_2.


$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$$
$$E° = 0.940 \text{ V}$$
$$E°' = 0.433 \text{ V}$$

14-44. El potencial de la celda que se ilustra en la figura es −0.246 V. La semicelda derecha contiene el ion metálico M^{2+}, cuyo potencial estándar de reducción es −0.266 V.

$$M^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M(s) \qquad E° = -0.266 \text{ V}$$

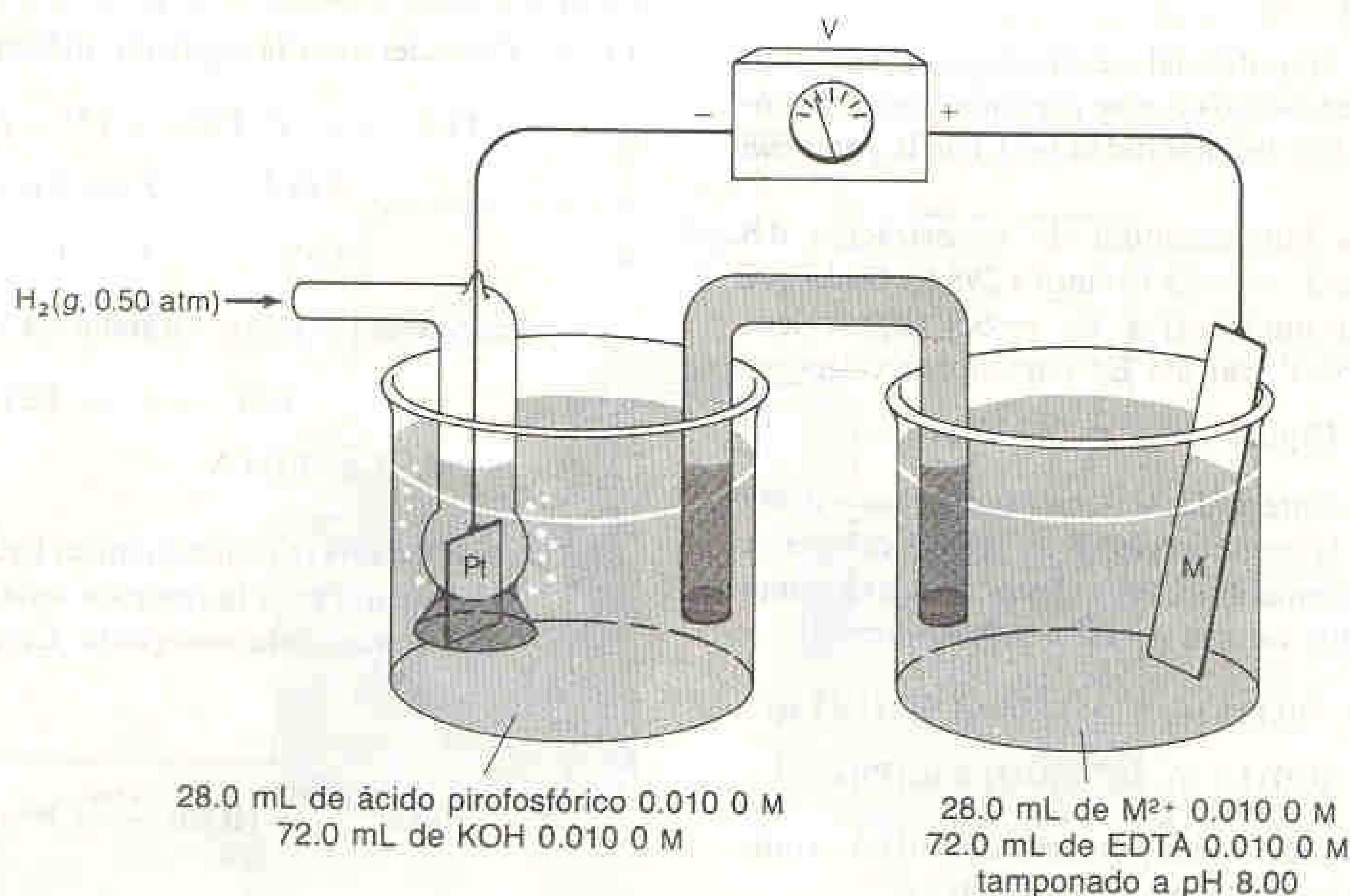
Calcule K_f del complejo metal-EDTA.

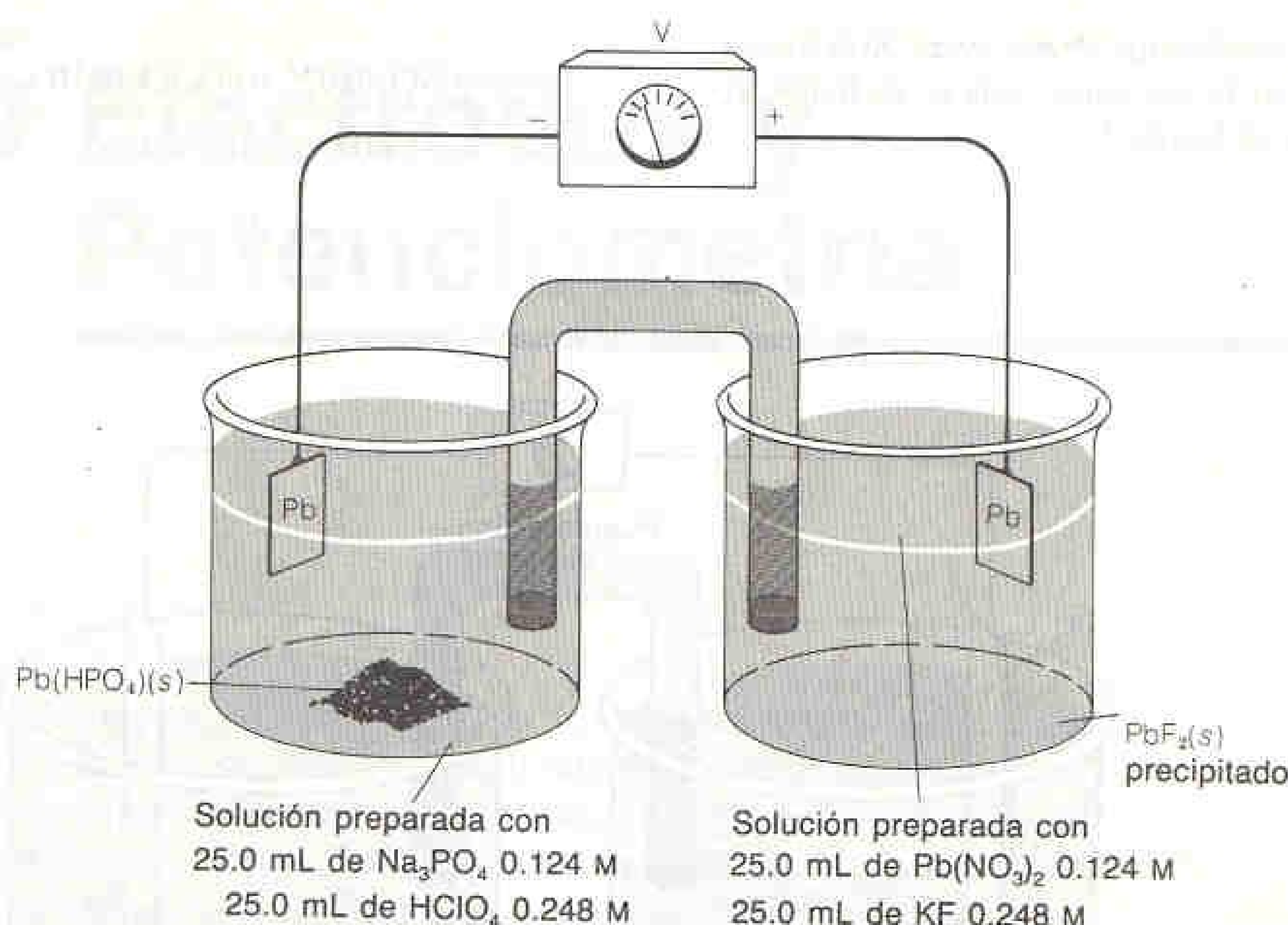
14-45. Para la celda representada en la siguiente figura, las semirreacciones pueden escribirse

Semicelda izquierda: $Pb(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}$ (izq.) $+ 2e^-$

Semicelda derecha: Pb^{2+} (der.) $+ 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$

Sabiendo que para $Pb(HPO_4)(s)$ se tiene $K_{ps} = 2.0 \times 10^{-10}$, halle $[HPO_4^{2-}]$ en la semicelda izquierda.





(b) Si la tensión medida de la celda es de 0.097 V, calcule K_{ps} para $PbF_2(s)$.

14-46. La siguiente celda se construyó para hallar la diferencia entre los K_{ps} de dos formas naturales de $CaCO_3(s)$, que se denominan *calcita* y *aragonita*[†].

$Pb(s) \mid PbCO_3(s) \mid CaCO_3(s,\ \text{calcita}) \mid$

tampón acuoso (pH 7.00 ‖ tampón acuoso (pH 7.00)|

$CaCO_3(s,\ \text{aragonita}) \mid PbCO_3(s) \mid Pb(s)$

Cada compartimiento de la celda contiene una mezcla de $PbCO_3$ sólido ($K_{ps} = 7.4 \times 10^{-14}$) y calcita o aragonita. Para ambas formas se tiene $K_{ps} \approx 5 \times 10^{-9}$. Cada solución se tampona a pH 7.00 con un tampón inerte, y la celda se aísla por completo del CO_2 atmosférico. La fuerza electromotriz de la celda es −1.8 mV. Halle la razón de los productos de solubilidad de la calcita y la aragonita.

$$\frac{K_{ps}\ (\text{para la calcita})}{K_{ps}\ (\text{para la aragonita})} = ?$$

14-47. La forma oxidada (Ox) de una flavoproteína que funciona como agente reductor que intercambia un electrón tiene absortividad molar (ε) igual a $1.12 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ a 457 nm y a pH 7.00.[†] Para la forma reducida (Red), $\varepsilon = 3.82 \times 10^3$ a 457 nm y a pH 7.00.

$$Ox + e^- \rightleftharpoons Red \qquad E^{\circ\prime} = -0.128\ V$$

El sustrato (*S*) es la molécula reducida por la proteína.

$$Red + S \rightleftharpoons Ox + S^-$$

Tanto S como S^{-1} son incoloros. Se prepara una solución a pH 7.00 mezclando cantidades suficientes de proteína y del sustrato (Red + S) de manera que las concentraciones iniciales de Red y S sean ambas iguales a 5.70×10^{-5} M. La absorbancia a 457 nm es de 0.500 en una celda de 1.00 cm.

(a) Calcule las concentraciones de Ox y Red a partir de los datos de absorbancia.

(b) Evalúe las concentraciones de S y S^-.

(c) Calcule el valor de $E^{\circ\prime}$ para la reacción $S + e^- \rightleftharpoons S^-$.

14-48. Se realiza el montaje de la celda que se ilustra en la figura que sigue. Se añaden 50.0 mL de Na_2EDTA 0.044 4 M al compartimiento de la derecha y 50.0 mL de NaOH 0.070 0 M al compartimiento de la izquierda. La fuerza electromotriz de la celda se estabiliza en +0.418 V. Determine la constante de formación de CuY^{2-} (donde Y = EDTA).

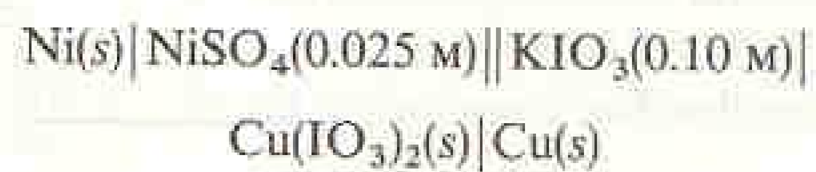
14-49. *Sin despreciar los coeficientes de actividad,* evalúe la fuerza electromotriz de la celda

$$Ni(s) \mid NiSO_4(0.020\ M) \parallel CuCl_2(0.030\ M) \mid Cu(s)$$

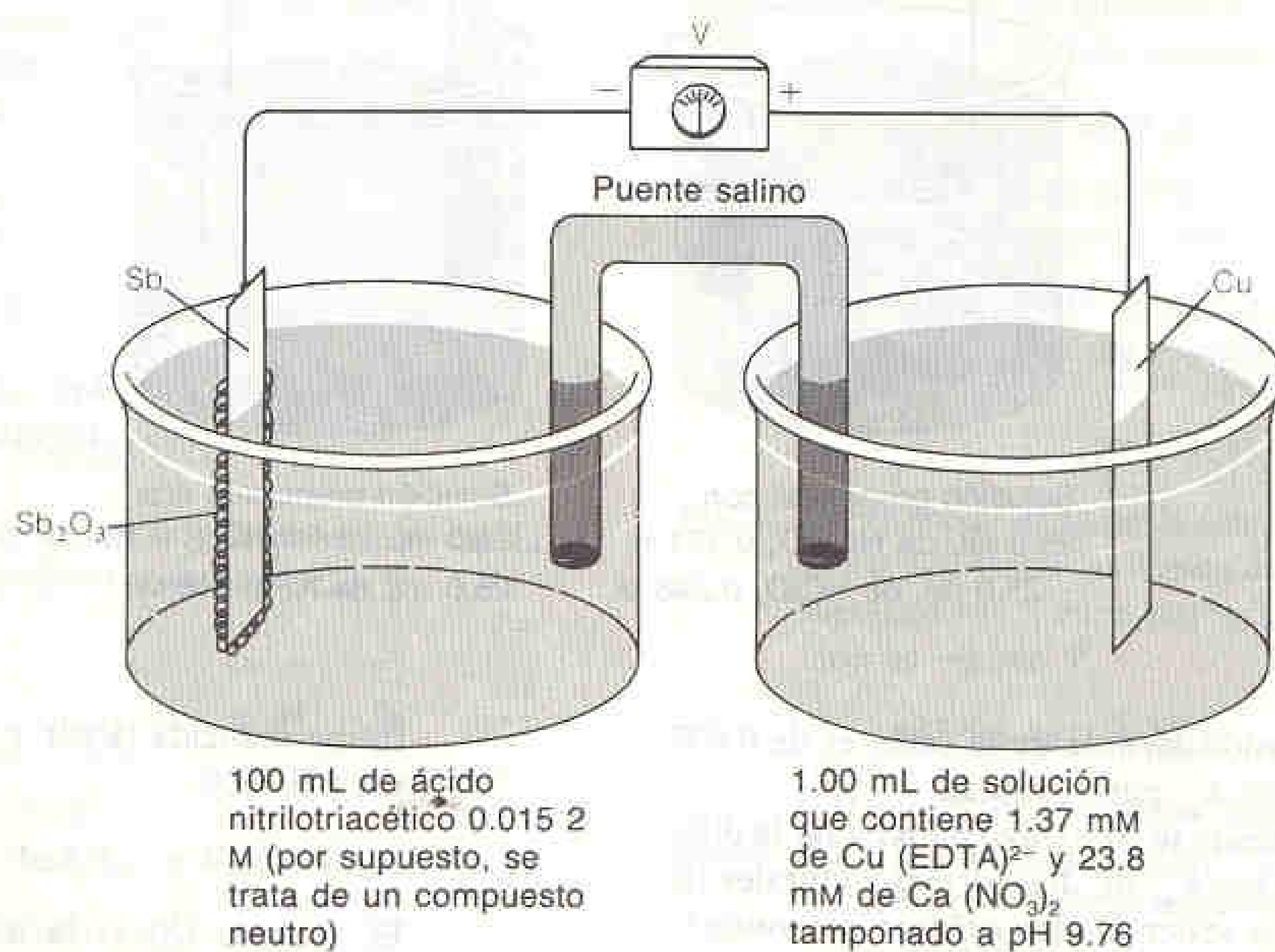
[†] En este problema la celda no daría un resultado exacto debido al *potencial de unión líquida* en cada contacto líquido (Secc. 15-3). Una forma inteligente de evitar este problema consiste en emplear una celda sin uniones líquidas, como se describe en P. A. Rock, *J. Chem. Ed.*, **52**, 787 (1975).

[†] Este problema es una aplicación de la ley de Beer, sobre la que el lector puede documentarse en las Seccs. 19-1 y 19-2.

14-50. *Considere los coeficientes de actividad.* Si la fuerza electromotriz de la siguiente celda es de 0.489 V, halle K_{ps} para el $Cu(IO_3)_2$.



$Ni(s)|NiSO_4(0.025\ \text{M})||KIO_3(0.10\ \text{M})|Cu(IO_3)_2(s)|Cu(s)$



15 Electrodos y Potenciometría

En el capítulo anterior se vio que una celda galvánica puede utilizarse como *detector* de una especie química cuando se conocen las actividades de todas las demás especies. Esto es, cuando se conocen las actividades de todas excepto una de las especies en una celda, la fuerza electromotriz de la celda es un indicador de la actividad de esta especie. La medición de fuerzas electromotrices de celdas para obtener información química se denomina **potenciometría.**

Supongamos una solución que contiene una **especie electroactiva** cuya actividad (concentración) se desea determinar. Una especie electroactiva es aquélla que puede ceder o aceptar electrones proporcionados por un electrodo. La solución de la especie problema puede transformarse en una semicelda si se sumerge en ella un electrodo (como un alambre de Pt) con el fin de transferir electrones desde o hacia la especie de interés. Puesto que el electrodo responde directamente al analito, se denomina **electrodo indicador.** A continuación se conecta esta semicelda a otra semicelda mediante un puente salino. La segunda semicelda debe tener una composición invariable y conocida, de manera que mantenga un potencial constante. Puesto que la segunda semicelda tiene potencial constante, se denomina **electrodo de referencia.** El potencial de celda es la diferencia entre un potencial constante del electrodo de referencia y un potencial variable que refleja cambios en la actividad del analito.

Electrodo indicador: responde a la actividad del analito
Electrodo de referencia: mantiene un potencial fijo (de referencia)

15-1 ELECTRODOS DE REFERENCIA

Supóngase una solución que contiene cantidades variables de Fe^{2+} y Fe^{3+}. Con un poco de ingenio, esta solución puede hacerse parte de una celda de manera que el potencial de esta última indique las concentraciones relativas de dichas especies —esto es, el valor de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]^{-}$. En la Fig. 15-1 se presenta una forma de hacerlo. Como electrodo indicador, un alambre de Pt se sumerge en la solución para que el Fe^{3+} pueda recibir electrones o el Fe^{2+} pueda cederlos. La función de la semicelda izquierda es completar la celda galvánica, y su potencial es conocido y constante.

Las dos semirreacciones pueden escribirse como sigue:

$$Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^- \qquad E^\circ = -0.222 \text{ V} \qquad (15\text{-}1)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^\circ = 0.771 \text{ V} \qquad (15\text{-}2)$$

La reacción global de celda es

$$Fe^{3+} + Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + AgCl(s) \qquad E^\circ = 0.549 \text{ V} \tag{15-3}$$

para la cual la ecuación de Nernst es

$$E = 0.549 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][Cl^-]} \tag{15-4}$$

La concentración de Cl^- en la semicelda izquierda es constante, fijada por la solubilidad del KCl, con el que se satura la solución. Por lo tanto, el potencial de celda cambia sólo cuando cambia el cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$.

La semicelda de la izquierda en la Fig. 15-1 puede considerarse un *electrodo de referencia*. La semicelda y el puente salino encerrados por la línea punteada pueden representarse como un dispositivo único sumergido en la solución del analito, como se muestra en la Fig. 15-2. El alambre de Pt es el electrodo indicador, cuyo potencial responde a los cambios en el valor del cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. El electrodo de referencia es necesario para completar la reacción redox y proporcionar un potencial de referencia *constante*. De este modo, los cambios en la fuerza electromotriz de la celda pueden atribuirse sin ambigüedad a los cambios en el valor de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$.

De hecho, la diferencia de potencial es el reflejo del cociente de actividades, $\mathcal{A}_{Fe^{2+}}/\mathcal{A}_{Fe^{3+}}$. Sin embargo, se seguirá despreciando los coeficientes de actividad y se continuará escribiendo la ecuación de Nernst en términos de concentraciones en lugar de actividades.

Otra Forma de Expresar la Ecuación de Nernst

Enseguida se presenta una forma alternativa de escribir la ecuación de Nernst en la cual se pone de relieve la contribución de cada semicelda de la Fig. 15-2. Esta expresión es utilizada tan ampliamente por los químicos analíticos, que se le empleará en el resto de este libro. La idea es simple: El potenciómetro de la Fig. 15-2

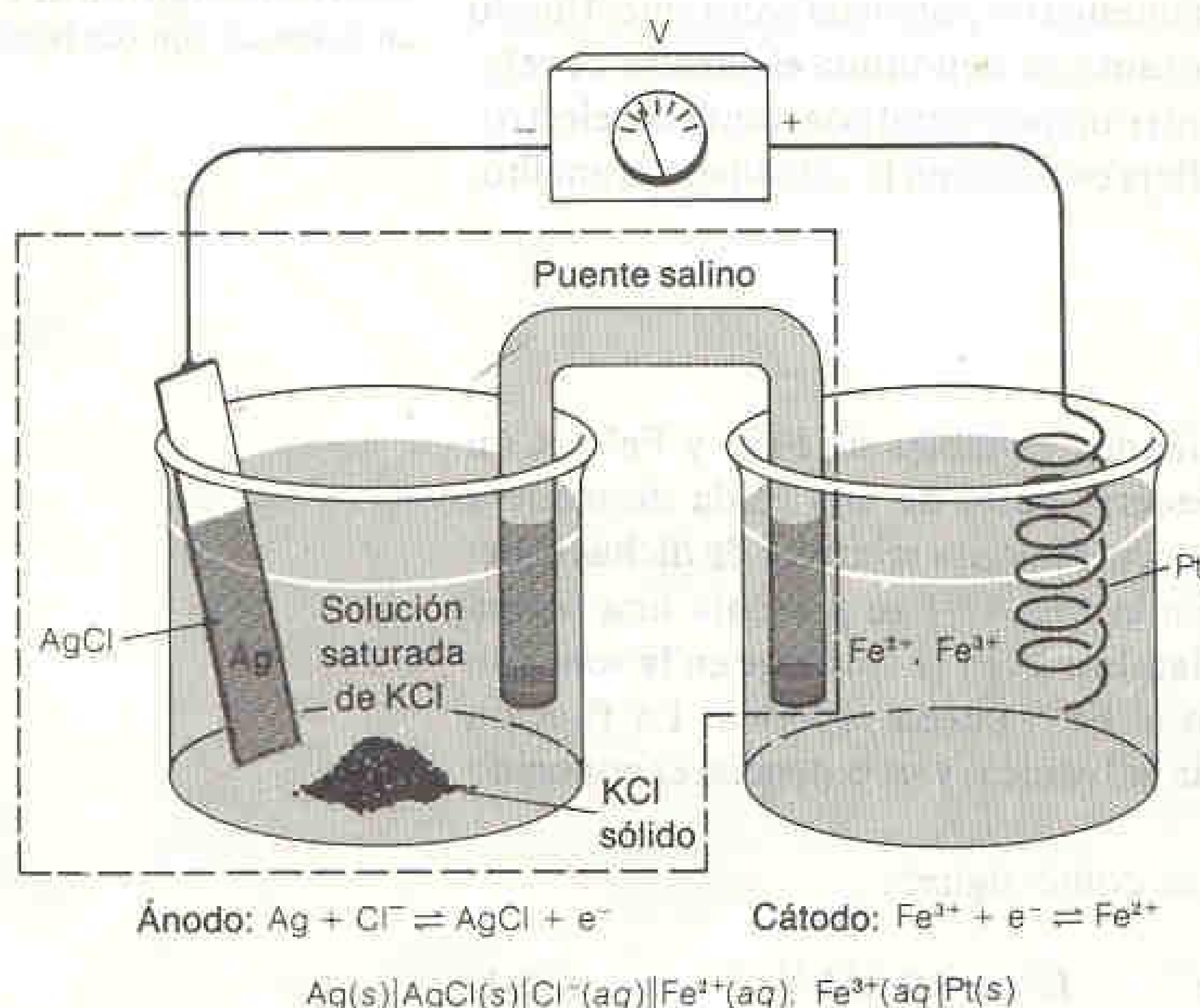


Figura 15-1
Celda galvánica que puede utilizarse para determinar el cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ en la semicelda derecha. El alambre de platino es el *electrodo indicador*, y la semicelda izquierda, incluyendo el puente salino (encerrados por las líneas punteadas), puede considerarse un *electrodo de referencia*.

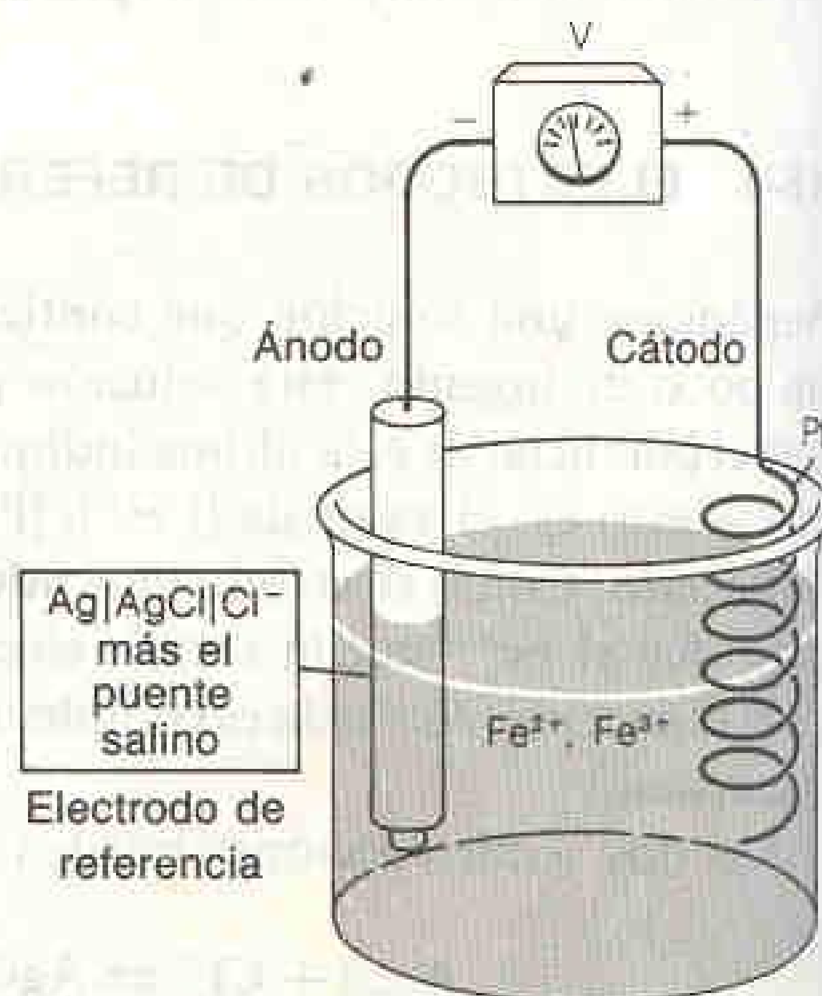


Figura 15-2
Otra representación de la Fig. 15-1. El contenido del recuadro de la Fig. 15-1 puede ahora considerarse un electrodo de referencia sumergido en la solución del analito.

se conecta a dos electrodos. El potencial medido, E, es la diferencia entre los potenciales de los dos electrodos:

$$E = E_+ - E_- \tag{15-5}$$

En lo sucesivo, el potencial de celda se expresará como la diferencia entre dos potenciales de electrodo.

donde E_+ es el potencial del electrodo conectado a la entrada positiva del potenciómetro y E_- es el potencial del electrodo conectado a la entrada negativa. Cuando se utiliza la ecuación 15-5, *ambas semirreacciones deben expresarse como reducciones*, y para cada una se escribe la ecuación de Nernst de semicelda (14-63).

Veamos cómo funciona la ecuación 15-5. Se comienza escribiendo una semirreacción de reducción para cada electrodo:

Electrodo izquierdo: $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E° = 0.222\ V \qquad (15\text{-}6)$

Electrodo derecho: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0.771\ V \qquad (15\text{-}7)$

Los dos potenciales de electrodo son

$$E_- = 0.222 - 0.059\ 16 \log [Cl^-] \tag{15-8}$$

$$E_+ = 0.771 - 0.059\ 16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \tag{15-9}$$

E_+ es el potencial del electrodo conectado a la entrada positiva del potenciómetro. E_- es el potencial del electrodo conectado a la entrada negativa del potenciómetro.

El potencial de celda es simplemente

$$E = E_+ - E_- = \left(0.771 - 0.059\ 16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \tag{15-10}$$

$$- (0.222 - 0.059\ 16 \log [Cl^-])$$

$$E = 0.549 - 0.059\ 16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][Cl^-]} \tag{15-11}$$

La ecuación 15-11 es la misma que la 15-4. En muchos procesos de la electroquímica es conveniente deducir la ecuación de Nernst restando un potencial de electrodo de otro.

Resumamos lo que se hará en el resto de este capítulo. Cuando nos encontremos con una celda como la de la Fig. 15-2, escribiremos semirreacciones de *reducción* como las 15-6 y 15-7 para ambos electrodos. Después se escribirán ecuaciones de Nernst de semicelda como las 15-8 y 15-9 para ambos electrodos. El potencial global de celda, $E = E^+ + E_-$, es la diferencia entre los dos potenciales de electrodo.

Electrodos de Referencia Usuales[†]

Electrodo de Plata-Cloruro de Plata

El electrodo de referencia encerrado por la línea punteada en la Fig. 15-1 se llama **electrodo de plata-cloruro de plata.** En la Fig. 15-3 se muestra cómo la semicelda

[†] Los aspectos prácticos de la fabricación de electrodos se consideran en D. T. Sawyer y J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists* (Nueva York: Wiley, 1974); R. G. Bates, *Determination of pH* (Nueva York: Wiley, 1984); y E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations* (Nueva York: Wiley, 1984). Una versátil unión líquida para electrodos de referencia puede formarse colocando un tamiz molecular en un tubo de vidrio con conectores de dilatación, como lo describen S. Yee y O.-K. Chang, *J. Chem. Ed.*, **65**, 129 (1988).

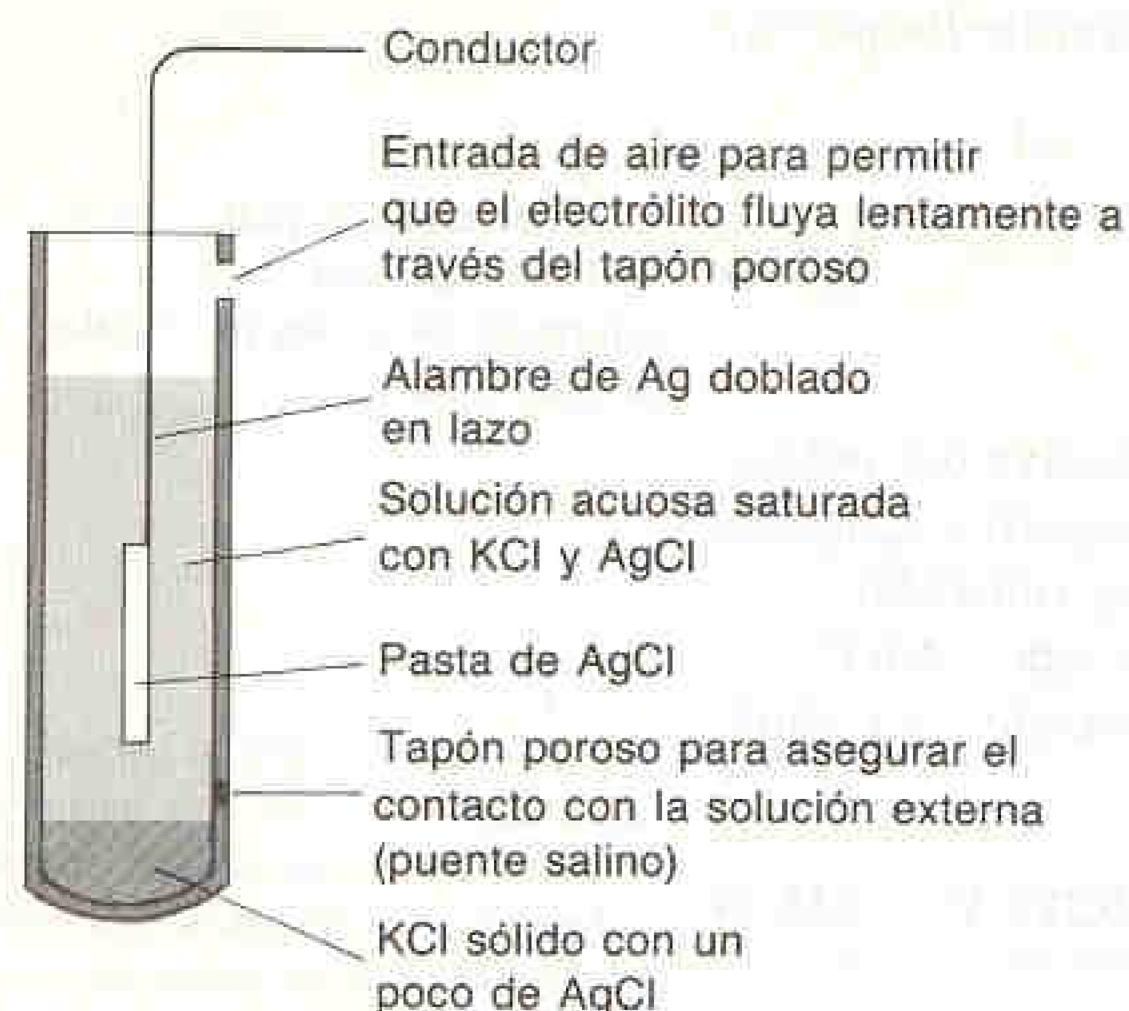


Figura 15-3
Esquema de un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata.

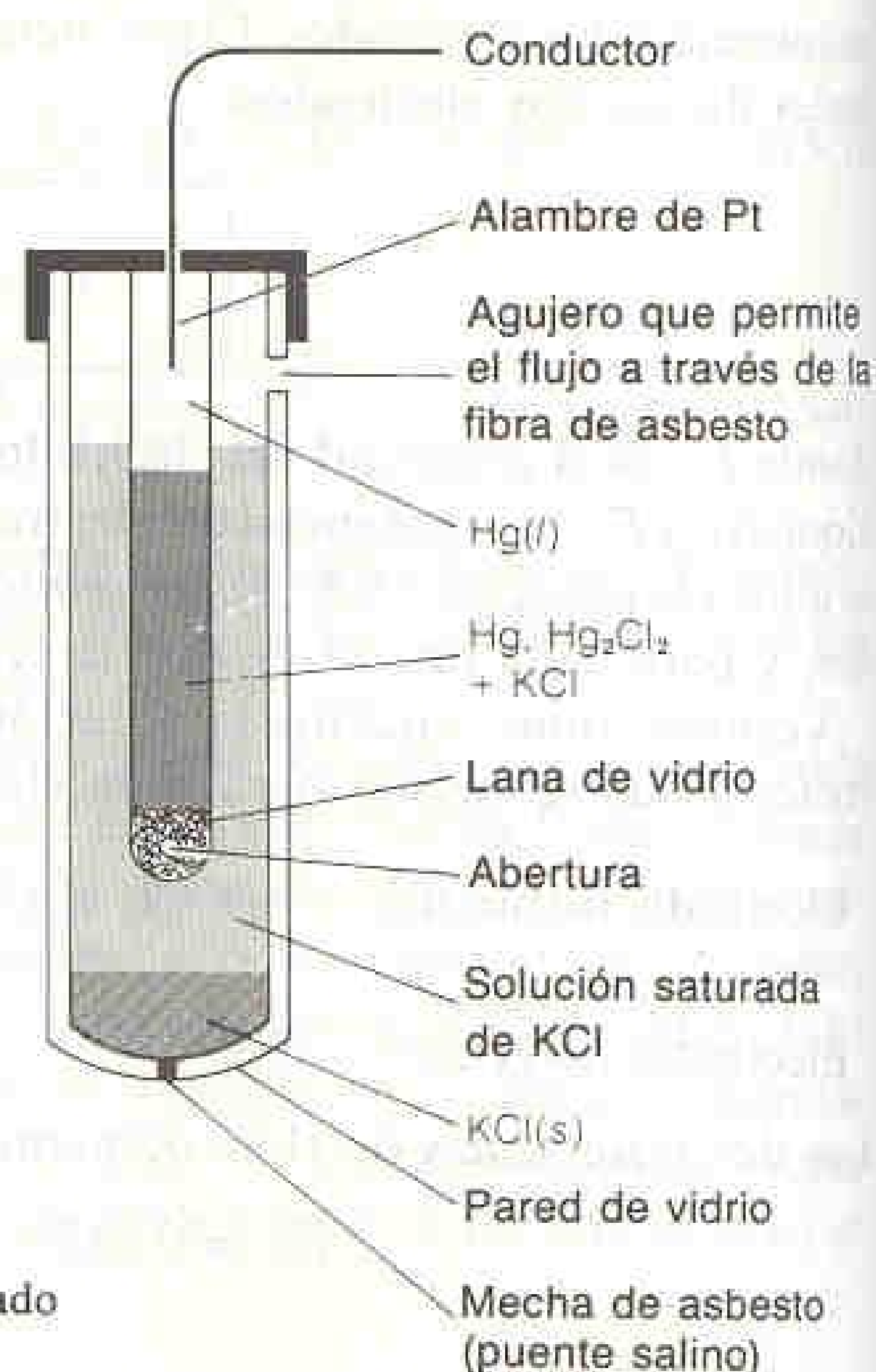


Figura 15-4
Un electrodo de calomel saturado (E.C.S.).

Los dos electrodos de referencia más comunes son el de plata-cloruro de plata y el de calomel.

de la Fig. 15-1 puede rediseñarse en la forma de un pequeño electrodo colocado dentro de un tubo de vidrio, que puede sumergirse en la solución del analito de la Fig. 15-2.

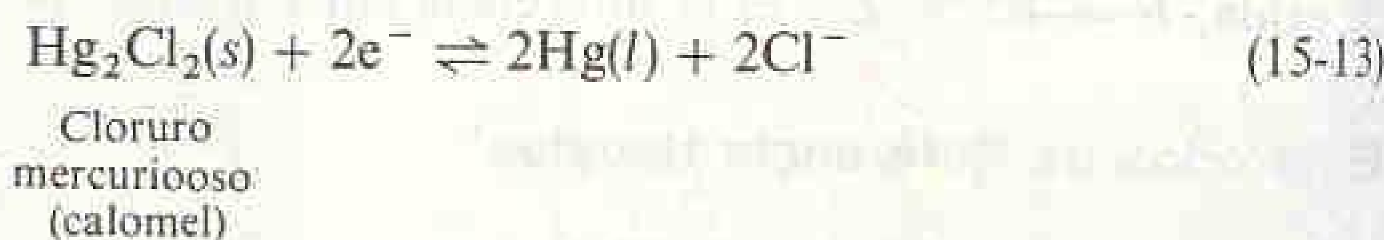
El potencial estándar de reducción del par AgCl | Ag es de +0.222 V a 25°C. Este sería el potencial de un electrodo de plata-cloruro de plata si $\mathcal{A}_{Cl^-}$ fuera la unidad. Sin embargo, la actividad del Cl^- en una solución saturada de KCl a 25°C no es la unidad, y el potencial del electrodo de la Fig. 15-3 es igual a +0.197 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno a 25°C.

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ = +0.222\ V$$
$$E(\text{saturado con KCl}) = +0.197\ V \qquad (15\text{-}12)$$

Electrodo de Calomel

El **electrodo de calomel** (o calomelanos) de la Fig. 15-4 se basa en la reacción

$$\underset{\substack{\text{Cloruro}\\ \text{mercurioso}\\ \text{(calomel)}}}{Hg_2Cl_2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad (15\text{-}13)$$



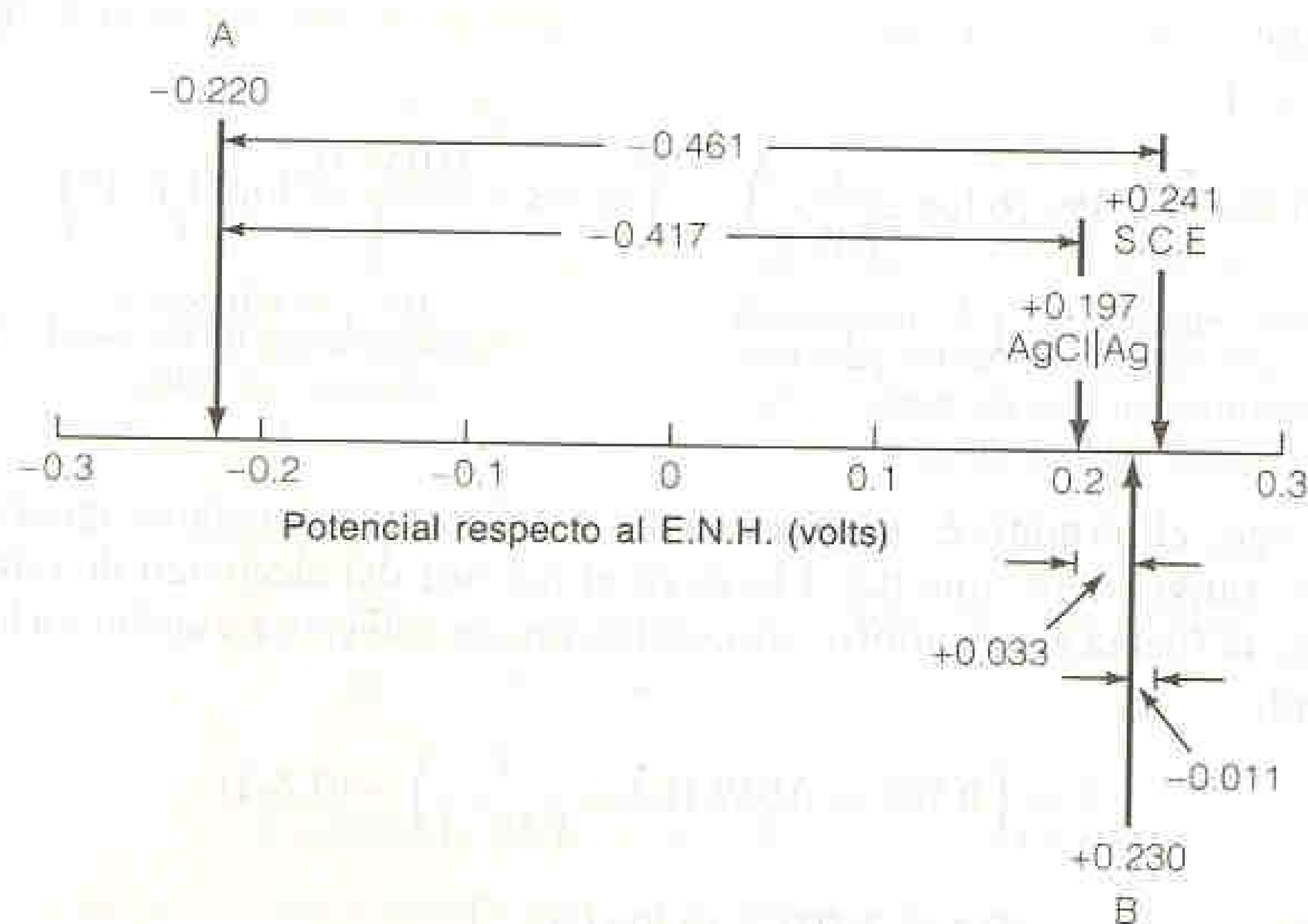
$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2}\log[Cl^-]^2 \qquad (15\text{-}14)$$

Para esta reacción, el potencial estándar (E°) es igual a +0.268 V. Si la semicelda está saturada con KCl a 25°C, la actividad del Cl^- es tal que que el potencial del electrodo es de +0.241 V. El electrodo de calomel saturado con KCl se llama **electrodo de calomel saturado.** Su uso es tan frecuente que se abrevia **E.C.S.**, y cualquier químico reconoce de inmediato el significado de estas siglas. La ventaja de utilizar una solución saturada de KCl estriba en que la concentración del cloruro no cambia aun cuando un poco del líquido se evapora.

Conversiones de Potencial entre Diferentes Escalas de Referencia

A veces es necesario convertir potenciales entre diferentes escalas de referencia. Si un electrodo tiene potencial de −0.461 V con respecto a un electrodo de calomel, ¿cuál es el potencial con respecto a un electrodo de plata-cloruro de plata? ¿Y cuál sería el potencial con respecto al electrodo normal de hidrógeno?

Para contestar estas preguntas consideremos la siguiente escala,[†] en la cual las posiciones de los electrodos de calomel y plata-cloruro de plata se marcan con respecto al electrodo normal de hidrógeno:



Es obvio que el punto A, a −0.461 V del E.C.S., está a −0.417 V del electrodo de plata-cloruro de plata y a −0.220 V del E.N.H. ¿Y qué hay del punto B, cuyo potencial está a +0.033 V del electrodo de plata-cloruro de plata? Su posición está a −0.011 V del E.C.S. y a +0.230 V del E.N.H. Teniendo presente este sencillo diagrama, es posible convertir potenciales de una escala a otra.

15-2 ELECTRODOS INDICADORES

El electrodo indicador más común es el de platino, que ya se ha considerado aquí varias veces (por ejemplo en la Fig. 15-2). Se utiliza platino debido a que es relativamente *inerte:* experimenta muy pocas reacciones químicas. Cuando se emplea como electrodo, su cometido es simplemente intercambiar electrones en un sentido u otro con las especies reactivas en la solución.

En los casos en que el platino reacciona con la solución electrolítica, generalmente puede utilizarse un electrodo de oro. El oro es más inerte que el platino. También se usan ampliamente diversos tipos de carbono como electrodos indicadores, puesto que en la superficie del carbono las velocidades de numerosas reacciones redox son altas. Los electrodos metálicos funcionan mejor cuando la superficie es grande y limpia. Un remojo breve en ácido nítrico concentrado, seguido por un enjuague con agua destilada, con frecuencia es eficaz para limpiar la superficie de un electrodo.

[†] W.-Y. Ng, *J. Chem. Ed.*, 65, 627 (1988).

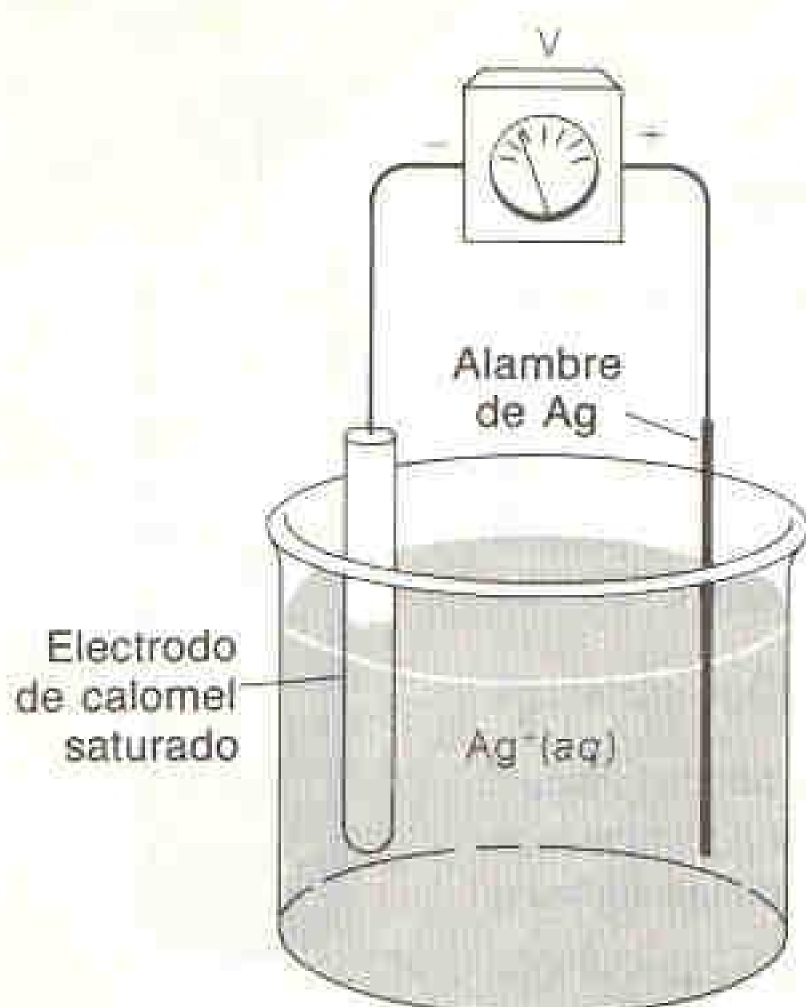


Figura 15-5
Uso de los electrodos de plata y de calomel para determinar la concentración de Ag^+ en una solución.

En la Fig. 15-5 se muestra cómo puede utilizarse un electrodo de plata, asociado a un electrodo de referencia de calomel, para determinar la concentración de iones plata (de hecho su actividad). La reacción en el electrodo indicador de plata es

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E° = 0.799\ V \tag{15-15}$$

La reacción en la semicelda de referencia es

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad E° = 0.268\ V \tag{15-16}$$

Empleando la ecuación 15-5, para esta celda puede escribirse la reacción de Nernst como sigue:

$$E = E_+ - E_-$$

$$= \left(0.799 - 0.059\,16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right) - \left(0.268 - \frac{0.059\,16}{2} \log[Cl^-]^2\right) \tag{15-17}$$

En esta ecuación, E_+ y E_- tienen cada uno una ecuación de Nernst para una reacción de un solo electrodo escrita como una reducción

$[Cl^-]$ se refiere a la concentración de Cl^- en el electrodo de calomel

Sin embargo, el término E_- en la ecuación 15-17 es una constante igual a 0.241 V. Es constante puesto que $[Cl^-]$ lo es en el interior del electrodo de referencia. Por tanto, la fuerza electromotriz de la celda puede volverse a escribir en la forma más simple

$$E = \left(0.799 - 0.059\,16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right) - (0.241)$$

$$= 0.558 + 0.059\,16 \log[Ag^+] \tag{15-18}$$

Esto es, el potencial de la celda representada en la Fig. 15-5 es una medida directa de la concentración de Ag^+. Idealmente, el potencial de la celda cambia en 59 mV (a 25°C) cada vez que $[Ag^+]$ cambia en un orden de magnitud (un factor de 10).

En la Fig. 9-8 se utiliza un electrodo indicador de plata y un electrodo de referencia de *vidrio*. El electrodo de vidrio responde al pH de la solución, lo cual se considera en la Secc. 15-4. La celda representada en la Fig. 9-8 contiene un tampón para mantener un pH constante. Por lo tanto, el electrodo de vidrio mantiene un potencial constante en todo el experirmento; éste es un uso desacostumbrado como electrodo de referencia.

Desafío: En la ecuación 15-17 se utilizó *un* electrón para la semirreacción de la plata y *dos* electrones para la semirreacción del calomel. Demuestre que si se hubieran utilizado dos electrones para cada reacción, la ecuación 15-18 no cambiaría.

EJEMPLO: Titulación Potenciométrica por Precipitación

Un volumen de 100.0 mL de una solución de NaCl 0.100 0 M se titula con $AgNO_3$ 0.100 0 M, y se vigila la variación del potencial de la celda que se presenta en la Fig. 15-5. Calcular este potencial después de añadir 65.0, 100.0 y 103.0 mL de $AgNO_3$.

La reacción de titulación es

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

para la cual V_e (el punto de equivalencia) se halla en 100.0 mL.

65.0 mL: 65% del cloruro ha precipitado y 35% permanece en la solución:

$$[Cl^-] = \underbrace{(0.350)}_{\text{Fracción remanente}} \quad \underbrace{(0.100\,0)}_{\text{Concentración inicial de Cl}^-} \quad \underbrace{\left(\frac{100.0}{165.0}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0.021\,2\ M$$

(100.0: Volumen inicial de Cl^-; 165.0: Volumen total de solución)

Para evaluar el potencial de celda con la ecuación 15-18 es necesario conocer $[Ag^+]$:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps} \text{ (para AgCl)}}{[Cl^-]}$$

$$= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.021\,2} = 8.5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Por lo tanto, el potencial de celda es

$$E = 0.558 + 0.059\,16 \log(8.5 \times 10^{-9}) = 0.081 \text{ V}$$

100.0 mL: Éste es el punto de equivalencia, en el que $[Ag^+] = [Cl^-]$:

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = K_{ps}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$E = 0.558 + 0.059\,16 \log(1.34 \times 10^{-5}) = 0.270 \text{ V}$$

103.0 mL: Existe ahora un exceso de 3.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 0 M en la solución. Por lo tanto,

$$[Ag^+] = \underbrace{(0.100\,0)}_{\text{Concentración inicial de } Ag^+} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen de } Ag^+ \text{ en exceso}}{3.0}}{\underset{\text{Volumen total de solución}}{203.0}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 1.48 \times 10^{-3} \text{ M}$$

y puede escribirse

$$E = 0.558 + 0.059\,16 \log(1.48 \times 10^{-3}) = 0.391 \text{ V}$$

Utilizando un poco la imaginación, puede decirse que *un electrodo de plata también es un electrodo para haluros, cuando en la celda se encuentra un haluro de plata sólido*. Por ejemplo, si la solución contiene AgCl(*s*), se puede escribir

La celda responde a un cambio en la concentración de Cl^-, pues este cambio modifica necesariamente la concentración de Ag^+ ya que $[Ag^+][Cl^-] = K_{ps}$.

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} \qquad (15\text{-}19)$$

Introduciendo este valor de $[Ag^+]$ en la ecuación 15-18 se tiene

$$E = 0.558 + 0.059\,16 \log \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} \qquad (15\text{-}20)$$

Esto es, la fuerza electromotriz responde al cambio en la concentración de Cl^-.

Algunos metales, como Ag, Cu, Zn, Cd y Hg, pueden utilizarse como electrodos indicadores de sus iones en solución acuosa. Sin embargo, la mayoría de los metales son inadecuados para este propósito debido a que el equilibrio $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$ no se establece con facilidad en la superficie del electrodo metálico.

En el Recuadro 15-1 se describe la forma en que pueden adaptarse químicamente los electrodos para ciertas funciones.

15-3 ¿QUÉ ES EL POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA?

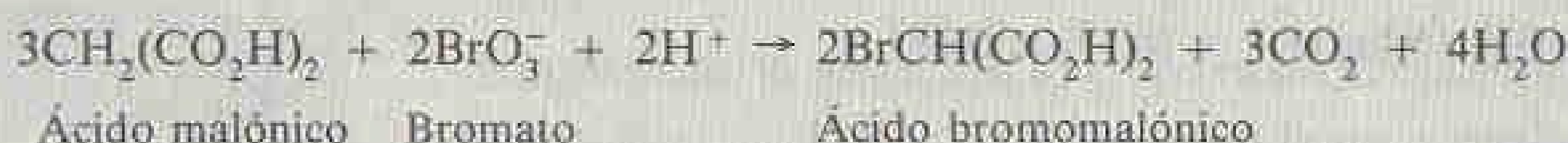
Para la mayoría de las mediciones potenciométricas, existe un problema fundamental. Éste se refiere a una pequeña diferencia de potencial, denominada potencial de unión líquida, que se establece en la interfaz entre el puente salino y cada

E(medida) = E(celda) + E(unión líquida)

Demostración 15-1 POTENCIOMETRÍA DE UNA REACCIÓN OSCILANTE

Los principios de la potenciometría pueden ilustrarse de manera fascinante por medio de las *reacciones oscilantes*. Una reacción oscilante es aquélla en la cual las concentraciones de diversas especies varían entre valores altos y bajos en vez de tender en forma monótona a sus valores de equilibrio. A pesar de este comportamiento oscilatorio, la energía libre del sistema decrece en el transcurso de la reacción completa.†

Un interesante ejemplo lo constituye la reacción de Belousov-Zhabotinskii, en la cual las reacciones globales son



$$3CH_2(CO_2H)_2 + 2BrO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2BrCH(CO_2H)_2 + 3CO_2 + 4H_2O$$

Ácido malónico   Bromato   Ácido bromomalónico

Durante esta oxidación del ácido malónico por el bromato catalizada por el cerio, el cociente $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ oscila en un factor de 10 a 100.‡ Cuando Ce^{4+} es la especie predominante, la solución es amarilla. Cuando predomina Ce^{3+}, la solución se torna incolora. Mediante el uso de indicadores redox (Secc. 16-3), esta reacción puede hacerse oscilar pasando por una secuencia espectacular de colores.§

La oscilación simple entre el color amarillo y la ausencia de color es la base de este experimento demostrativo. Un vaso de precipitados de 300 mL se llena con las siguientes soluciones:

160 mL de H_2SO_4 1.5 M

40 mL de ácido malónico 2 M

30 mL de $NaBrO_3$ 0.5 M (o $KBrO_3$ saturado)

4 mL de sulfato cérico amónico saturado ($Ce(SO_4)_2 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$)

Después de un periodo de inducción de 5 a 10 minutos manteniendo agitación magnética, las oscilaciones pueden iniciarse mediante la adición de 1 mL de la solución de sulfato cérico amónico. La reacción es un poco veleidosa, y puede requerir uno o dos tratamientos adicionales con Ce^{4+} durante cinco minutos para iniciar las oscilaciones.

Para vigilar la reacción se construye una celda galvánica como se ilustra. El valor de $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ se vigila con un electrodo indicador de platino y con un electrodo de referencia de calomel saturado. El lector debe ser capaz de escribir las reacciones de celda.

En lugar de un potenciómetro (un medidor de pH), se utiliza un aparato de registro continuo para obtener una indicación permanente de las oscilaciones. Puesto que el potencial oscila en un intervalo de ~100 mV

† Los aspectos generales de las reacciones oscilantes se consideran en I. R. Epstein, K. Kustin, P. De Kepper y M. Orbán, *Scientific American*, marzo 1983, pág. 112; I. R. Epstein, *Chem. Eng. News*, 30 marzo 1987, pág. 24; y H. Degn, *J. Chem. Ed.*, **49**, 302 (1972).

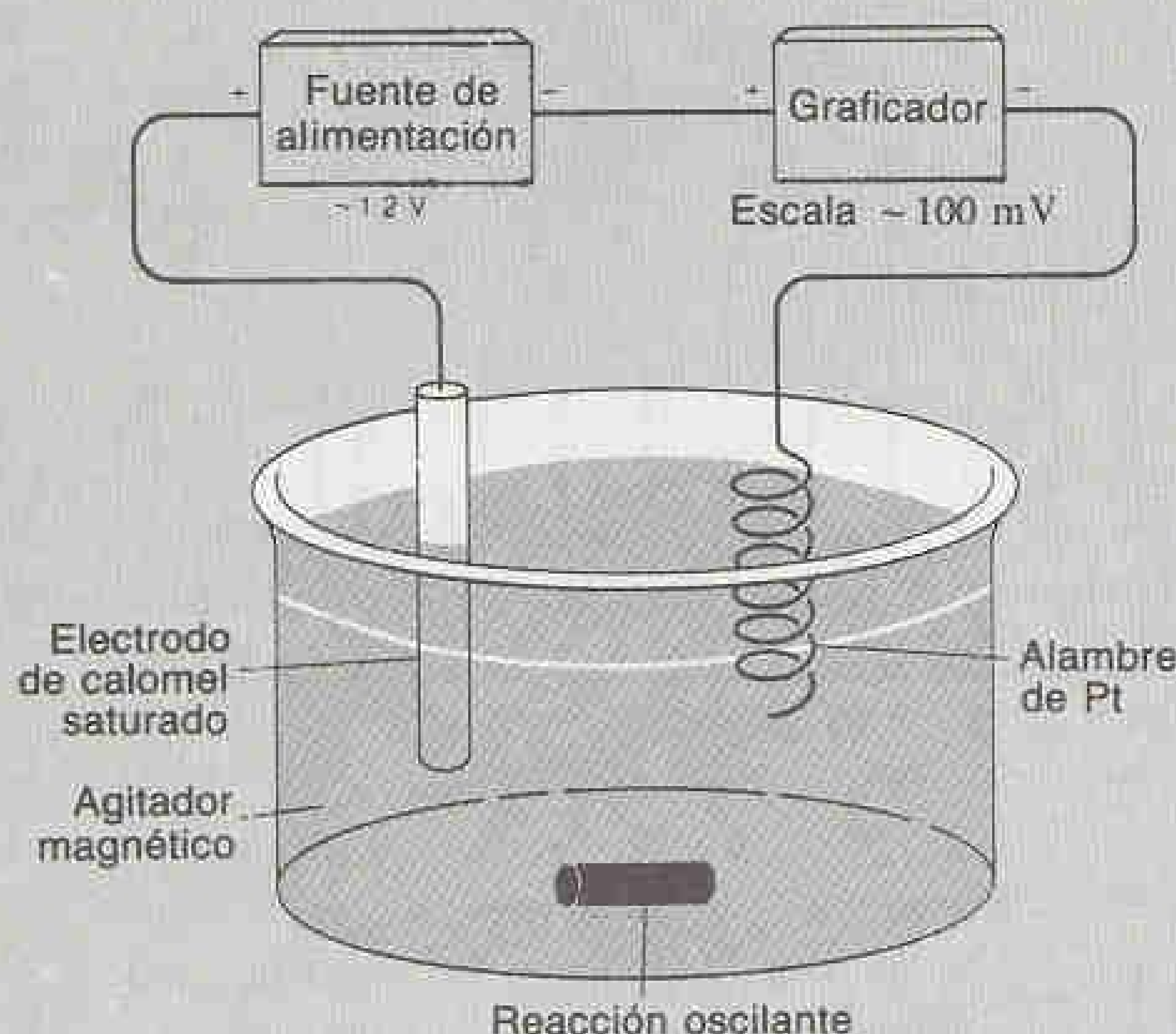
‡ Los mecanismos de las reacciones oscilantes se exponen en R. J. Field y F. W. Schneider, *J. Chem. Ed*, **66**, 195 (1989); R. M. Noyes, *J. Chem. Ed.*, **66**, 190 (1989); y P. Ruoff, M. Varga y E. Körös, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 326 (1988).

§ Algunas bellas demostraciones y experimentos para clase se describen en D. Kolb, *J. Chem. Ed.*, **65**, 1004 (1988); R. J. Field, *J. Chem. Ed.*, **49**, 308 (1972); J. N. Demas y D. Diemente, *J. Chem. Ed.*, **50**, 357 (1973); y J. F. Lefelhoez, *J. Chem. Ed.*, **49**, 312 (1972). El seguimiento por computadora de una reacción oscilante se describe en P. Aroca, Jr., y R. Aroca, *J. Chem. Ed.*, **64**, 1017 (1987). Otros sistemas de interés son un oscilador quimioluminiscente [J. Amrehn, P. Resch y F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3318 (1988)], el corazón palpitante de mercurio [D. Avnir, *J. Chem. Ed.*, **66**, 211 (1989)], un oscilador de agua salada [K. Yoshikawa, S. Nakata, M. Yamanaka y T. Waki, *J. Chem. Ed.*, **66**, 205 (1989)], y un oscilador de gas [L. J. Soltzberg, M. M. Boucher, D. M. Crane y S. S. Pazar, *J. Chem. Ed.*, **64**, 1043 (1987)].

Puesto que el potencial de unión líquida suele ser desconocido, el valor de *E*(celda) es incierto.

semicelda. Esta diferencia de potencial suele ser pequeña, pero casi siempre es de magnitud desconocida. *El potencial de unión líquida impone una limitación fundamental a la exactitud de las mediciones potenciométricas directas*, puesto que de ordinario no se conoce su contribución a la diferencia de potencial medida.

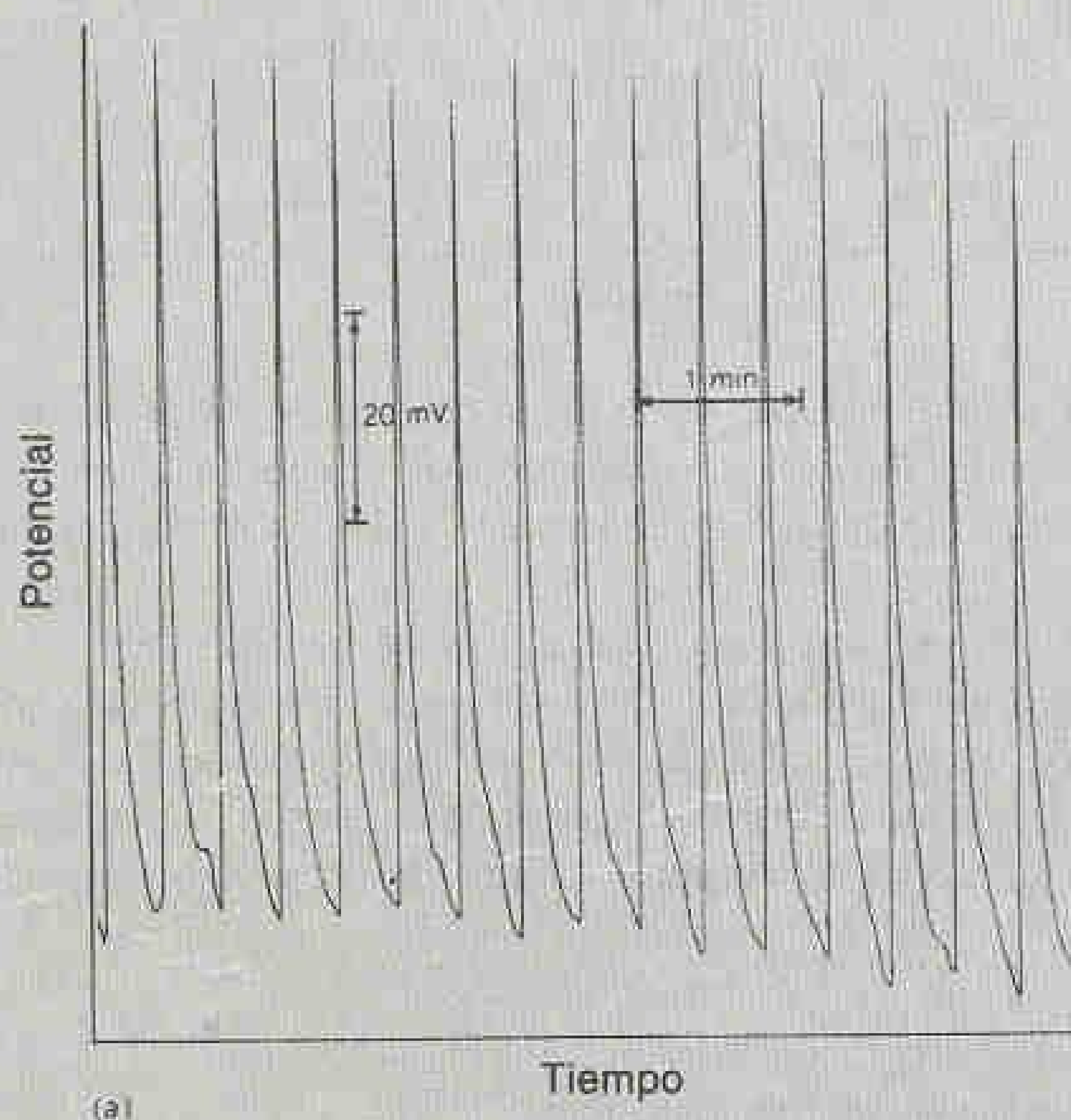
Siempre que dos soluciones electrolíticas están en contacto, se establece una diferencia de potencial eléctrico en la interfaz. Para explicar por qué ocurre esto consideremos una solución que contiene NaCl en contacto con agua destilada (Fig. 15-6).



Montaje empleado para vigilar el cociente $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ en una reacción oscilante. [La idea para esta demostración es de George Rossman, California Institute of Technology.]

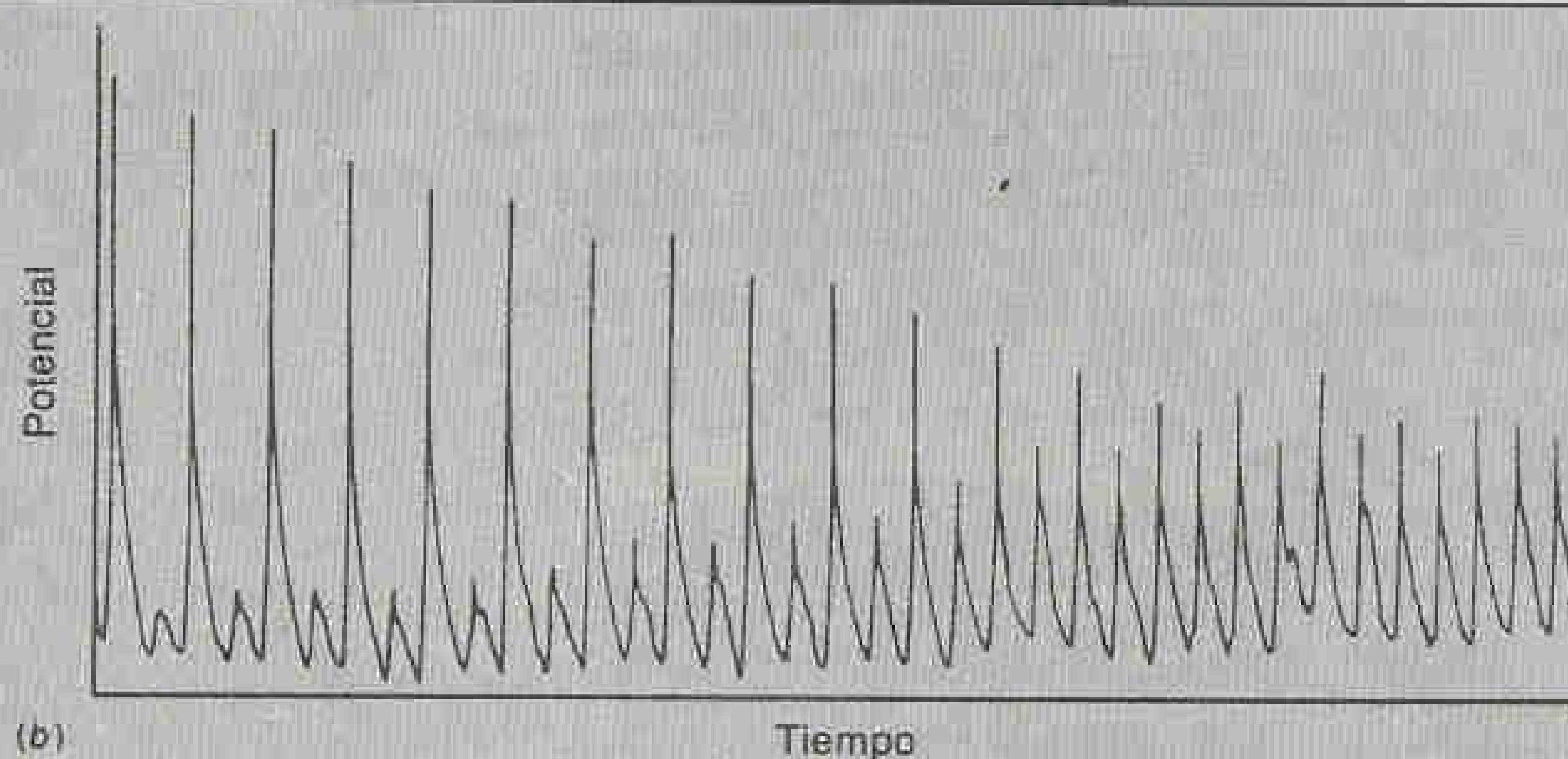
pero con valor central situado cerca de ~1.2 V, el potencial del electrodo indicador se compensa en ~1.2 V con alguna fuente de potencia disponible.

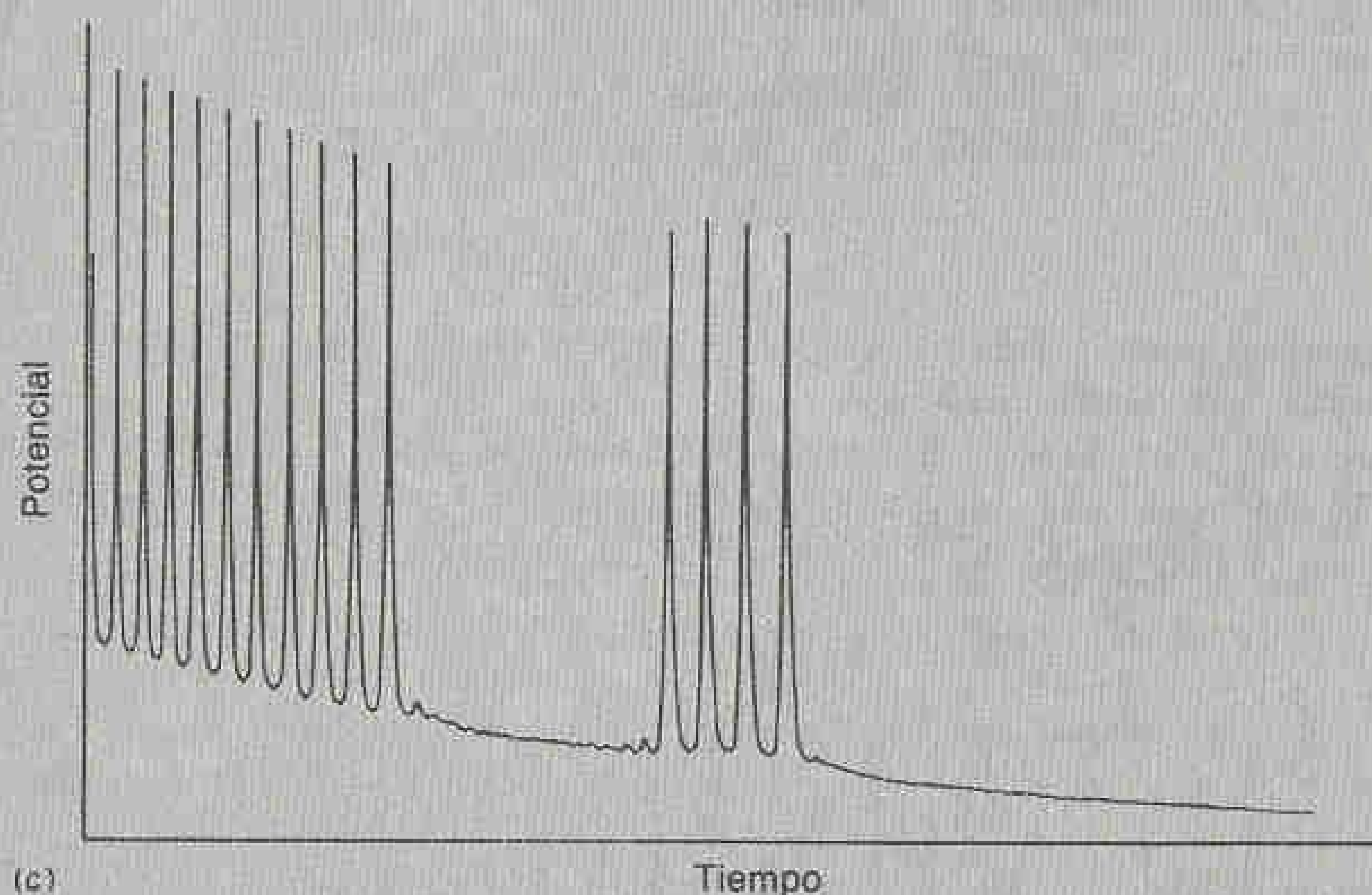
Mediante el montaje ilustrado se obtuvo una serie de registros. El registro (a) representa lo que se observa habitualmente. El potencial varia con rapidez durante el cambio de color repentino de incoloro a amarillo y gradualmente durante el cambio suave de amarillo a incoloro. La curva (b) muestra dos ciclos diferentes



(continúa)

Los iones Na^+ y Cl^- empiezan a difundirse a partir de la solución de NaCl hacia el agua. Sin embargo, el ion Cl^- tiene mayor **movilidad** que el ion Na^+. Esto es, el Cl^- se difunde con mayor velocidad que el Na^+. De ello resulta un frente de difusión rico en iones Cl^-. Este frente contiene un exceso de cargas negativas. Detrás de él se encuentra una región empobrecida en iones Cl^- y que, por lo tanto, contiene un exceso de cargas positivas. El resultado es una diferencia de potencial eléctrico en la unión entre las fases de NaCl y de H_2O. Este potencial de unión





superpuestos en la misma solución. Este fenómeno poco usual ocurrió espontáneamente en una reacción que se había dejado en oscilaciones normales durante unos 30 minutos. La curva (c) representa una reacción que estuvo oscilando durante varias horas. Se detuvo un momento, volvió a oscilar de manera espontánea y se detuvo después definitivamente.

El mismo experimento puede utilizarse para demostrar el uso de un electrodo selectivo de ion bromuro, puesto que la concentración de Br^- también oscila en esta solución. Sería útil el seguimiento simultáneo de $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ y de la concentración de Br^-. Se ha descrito una oscilación aún más sorprendente, en la cual la concentración de I^- oscila en un intervalo de cuatro órdenes de magnitud.† El seguimiento de las oscilaciones en la concentración de I^- con un electrodo de plata-yoduro de plata es un experimento muy ilustrativo que puede realizarse en el laboratorio escolar.

† T. S. Briggs y W. C. Rauscher, *J. Chem. Ed.*, **50**, 496 (1973).

se opone al movimiento de Cl^- y acelera el de Na^+. El potencial de unión en estado estable representa un equilibrio entre las movilidades desiguales que crean un desequilibrio de cargas y la tendencia de este último a retrasar el movimiento del Cl^-.

En la Tabla 15-1 se presentan las movilidades de diversos iones. Puede verse que K^+ y Cl^- tienen movilidades similares. Por lo tanto, el potencial de unión líquida en la interfaz de un puente salino de KCl con otra solución será pequeño. Además, los potenciales de unión líquida en cada extremo de un puente salino

En cada extremo de un puente salino existe un potencial de celda.

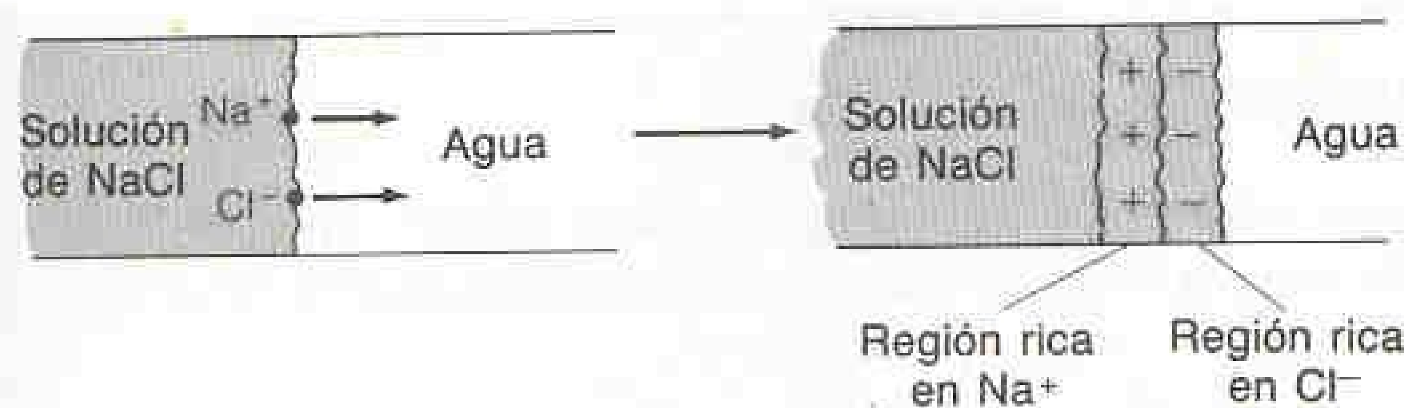


Figura 15-6
Desarrollo del potencial de unión líquida debido a las movilidades desiguales de Na^+ y Cl^-.

se cancelan mutuamente en forma parcial. Aunque un puente salino contribuye necesariamente con algún potencial neto *desconocido* a la fuerza electromotriz de las celdas galvánicas, dicha contribución es muy pequeña (algunos milivolts).

En la Tabla 15-2 se presentan algunos potenciales de unión líquida. Puede apreciarse que una concentración alta de KCl en una de las soluciones reduce la magnitud del potencial. Esta es la razón por la cual se utiliza KCl saturado en los puentes salinos. Cada vez que una unión líquida está presente en una celda, se produce algún potencial de unión (generalmente desconocido). Por lo tanto, el potencial de celda no puede atribuirse exclusivamente a las dos semirreacciones.

Tabla 15-1
Movilidad de algunos iones en agua a 25°C

Ion	Movilidad $[m^2/(s \cdot V)]$†
H^+	36.30×10^{-8}
Rb^+	7.92×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}
NH_4^+	7.61×10^{-8}
La^{3+}	7.21×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}
Ag^+	6.42×10^{-8}
Ca^{2+}	6.12×10^{-8}
Cu^{2+}	5.56×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}
OH^-	20.50×10^{-8}
$Fe(CN)_6^{4-}$	11.45×10^{-8}
$Fe(CN)_6^{3-}$	10.47×10^{-8}
SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Br^-	8.13×10^{-8}
I^-	7.96×10^{-8}
Cl^-	7.91×10^{-8}
NO_3^-	7.40×10^{-8}
ClO_4^-	7.05×10^{-8}
F^-	5.70×10^{-8}
HCO_3^-	4.61×10^{-8}
$CH_3CO_2^-$	4.24×10^{-8}

† La movilidad de un ion es su velocidad límite en un campo eléctrico de 1 V/m. Movilidad = (velocidad)/(campo). Por tanto, las unidades de movilidad son $(m/s)(V/m) = m^2/(s \cdot V)$.

Tabla 15-2
Potenciales de unión líquida a 25°C

Unión	Potencial (mV)
0.1 M NaCl|0.1 M KCl	−6.4
0.1 M NaCl|3.5 M KCl	−0.2
1 M NaCl|3.5 M KCl	−1.9
0.1 M HCl|0.1 M KCl	+27
0.1 M HCl|3.5 M KCl	+3.1

Nota: Un signo positivo significa que el lado derecho de la unión se vuelve positivo con respecto al lado izquierdo.

FUENTE: G. D. Christian, *Analytical Chemistry*, 3a. ed. (Nueva York: Wiley, 1980), pág. 294.

Recuadro 15-1 ELECTRODOS CON SUPERFICIE MODIFICADA [†]

En vez de limitar sus perspectivas a las propiedades de algunos pocos materiales naturales utilizables como electrodos, los químicos modifican la superficie de los electrodos para efectuar trabajos específicos. Por ejemplo, la reacción

$$\underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{Formiato}}{HCO_2^-} + H_2O \qquad \text{(A)}$$

no ocurre con facilidad en la superficie de la mayoría de los electrodos. Sin embargo, se sabe que el Pd finamente disperso cataliza la reacción de hidrogenación

$$H_2 + HCO_3^- \rightarrow HCO_2^- + H_2O \qquad \text{(B)}$$

Una ingeniosa modificación[‡] de electrodos metálicos por lo demás inactivos en su forma natural permite que la reacción B ocurra en la vecindad de su potencial de equilibrio termodinámico.

La superficie de un metal puede oxidarse electroquímicamente, y el óxido reacciona en solución acuosa para crear grupos hidroxilo reactivos unidos químicamente a la superficie del metal. El tratamiento con un compuesto de silicio del tipo $RSiX_3$ (X = Cl u OCH_3) en presencia de agua forma una capa de polímero de silicio unido covalentemente a la superficie del metal:

[†] Véase una revisión general en R. W. Murray, A. G. Ewing y R. A. Durst, *Anal. Chem.*, **59**, 379A (1987).
[‡] C. J. Stalder, S. Chao y M. S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 3673 (1984).

EJEMPLO: Potencial de Unión Líquida

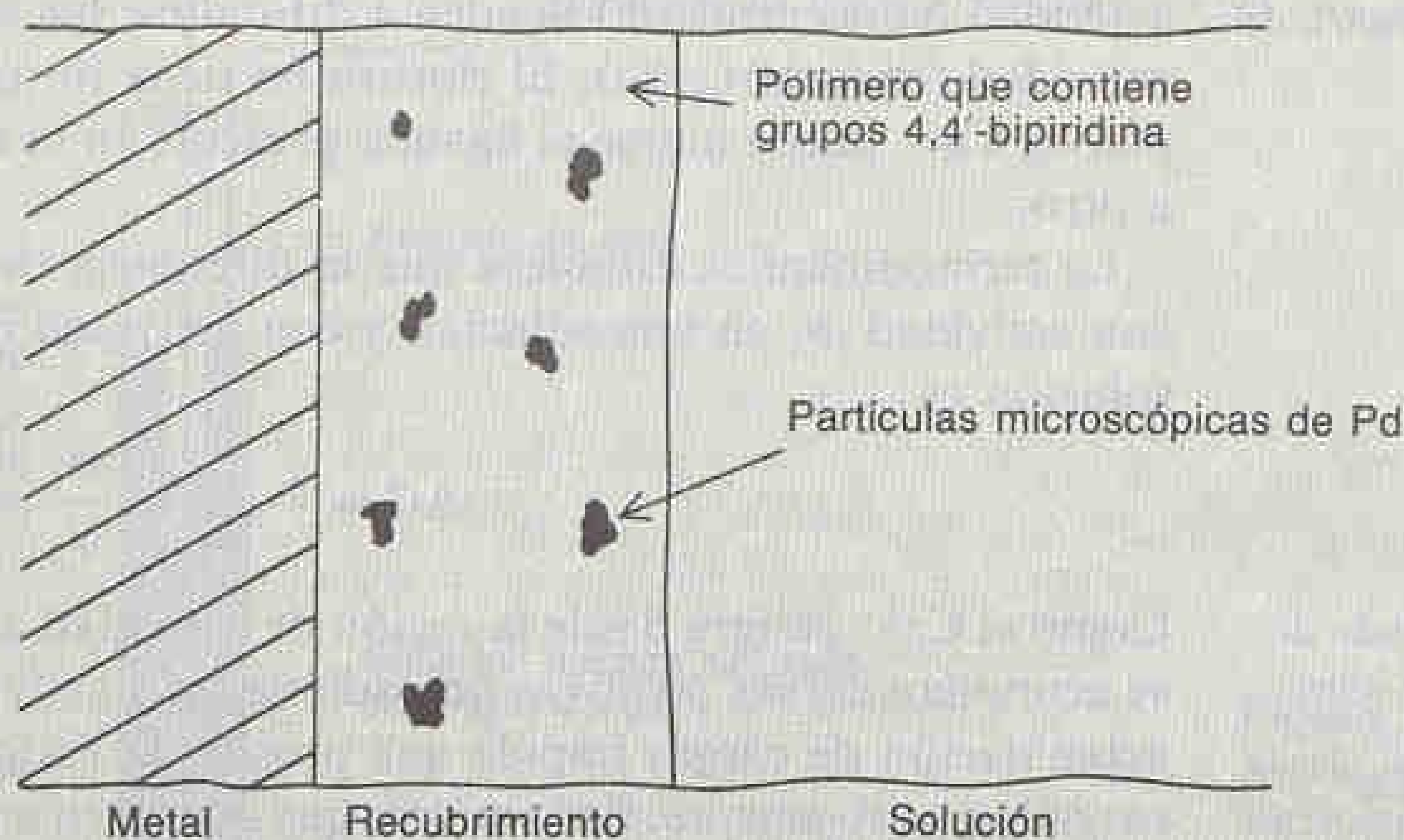
Una solución de NaCl 0.1 M se pone en contacto con otra de $NaNO_3$ 0.1 M. ¿Qué lado de la unión tendrá carga neta positiva y cuál tendrá carga neta negativa?

Puesto que $[Na^+]$ tiene el mismo valor en ambos lados, no habrá difusión neta de este ion a través de la unión. Sin embargo, el Cl^- se difundirá hacia la solución de $NaNO_3$, y el NO_3^- lo hará hacia la de NaCl. Puesto que la movilidad del Cl^- es mayor que la del NO_3^-, el empobrecimiento en Cl^- de la solución de NaCl ocurrirá con mayor rapidez que el de NO_3^- de la solución de $NaNO_3$. El lado de la solución de $NaNO_3$ se volverá negativo y el de la solución de NaCl se volverá positivo.

Para la reducción del bicarbonato, el compuesto de silicio contiene la mitad reducible de 4,4′-bipiridina:

Se recubren electrodos de tungsteno y de platino con un polímero hecho a partir de este compuesto, para tener un recubrimiento superficial de 10^{-7} mol de grupos 4,4′-bipiridina por centímetro cuadrado de superficie de electrodo. A continuación los iones $PdCl_4^{2-}$ se intercambian con los iones Cl^- en el polímero superficial remojando el electrodo en una solución de K_2PdCl_4. Para potenciales de electrodo de −0.3 a −0.75 V (con respecto al E.C.S.), los grupos 4,4′-bipiridina se reducen:

El catión radical así formado es suficientemente fuerte para reducir el $PdCl_4^{2-}$ a partículas microscópicas de Pd metálico.



Al aplicar al electrodo sumergido en una solución de $NaHCO_3$ un potencial de −0.7 V (con respecto al E.C.S.), los grupos 4,4′-bipiridina conducen los electrones a través del polímero hacia las partículas de Pd. En este lugar el H_2O se reduce a H_2, el cual reacciona con HCO_3^- en la superficie del Pd para formar HCO_2^- (Reacción B). Hasta un 85% de la corriente se emplea en reducir el HCO_3^-, y la reacción puede realizarse durante un tiempo suficiente para reducir más de 1 000 moléculas de HCO_3^- por átomo de Pd.

15-4 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

Los **electrodos selectivos de iones** responden selectivamente a una especie presente en la solución. Estos electrodos tienen una delgada membrana que separa la muestra problema y el interior del electrodo. La parte interna del electrodo contiene una solución del ion de interés con actividad constante. La parte externa está en contacto con una muestra de composición variable. La diferencia de potencial a través de la membrana depende de la diferencia en la actividad de la especie del analito entre la solución interna y la muestra problema.

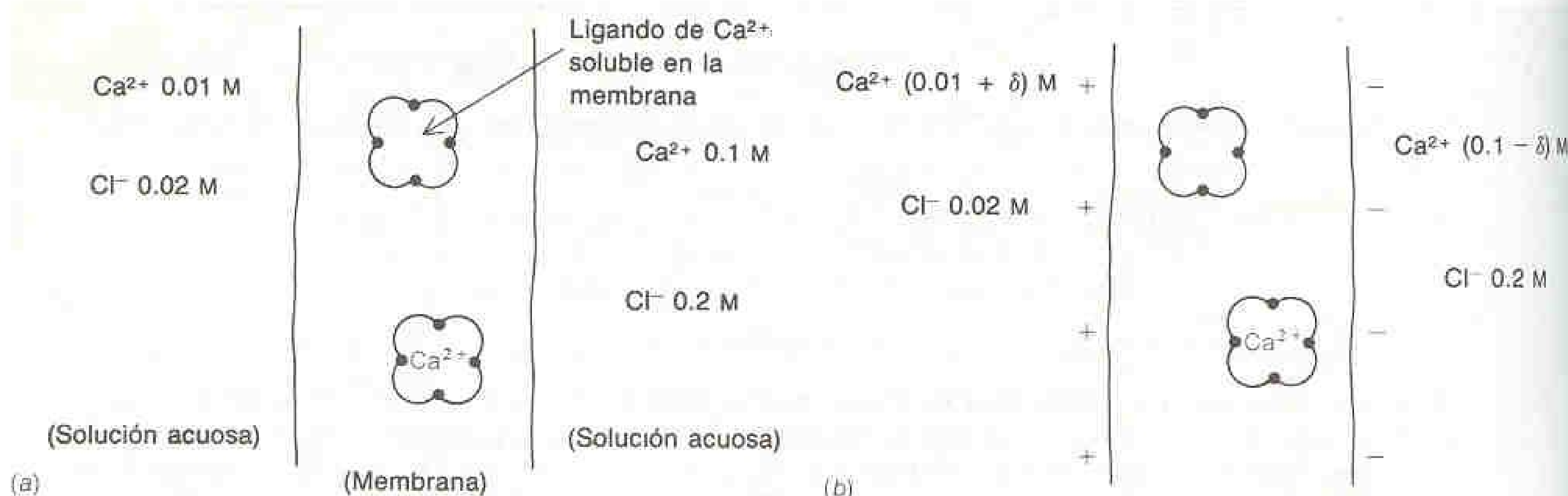


Figura 15-7
Mecanismo de un electrodo selectivo de iones. (a) Condiciones iniciales antes de la emigración de Ca^{2+} de un lado a otro de la membrana. (b) Después de que δ moles de Ca^{2+} por litro han atravesado la membrana, dejando una carga de $+2\delta$ mol/L del lado izquierdo y -2δ mol/L del lado derecho.

Para comprender cómo funciona un electrodo selectivo de iones, podemos imaginar una membrana que separa dos soluciones las cuales contienen $CaCl_2$ (Fig. 15-7). La membrana contiene un ligando que puede unirse a Ca^{2+} y transportarlo, pero no puede hacer lo mismo con el Cl^-. Inicialmente, la diferencia de potencial a través de la membrana es nula debido a que las dos soluciones son eléctricamente neutras (Fig. 15-7a). Sin embargo, los iones presentes del lado donde tienen mayor actividad (concentración) tienden a difundirse hacia el lado donde tienen menor actividad (concentración). El cloruro no tiene forma de atravesar la membrana, pero el Ca^{2+} puede unirse al ligando presente en la membrana y pasar de un lado a otro.

La termodinámica establece que la diferencia de energía libre de una especie con actividad $\mathcal{A}_1$ en una solución y con actividad $\mathcal{A}_2$ en otra parte de la misma solución es

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2} \qquad (15\text{-}21)$$

Principio de funcionamiento de un electrodo selectivo de iones: La acumulación de cargas contrarresta la tendencia al movimiento desde las concentraciones altas hacia las bajas.

Como el Ca^{2+} emigra desde la región de actividad alta hacia la de actividad baja, se acumulan cargas positivas del lado de baja actividad (Fig. 15-7b). Al final, la acumulación de cargas impide que prosiga la emigración de Ca^{2+} hacia el lado cargado positivamente. Es lo mismo que ocurre en una región líquida, y se produce una diferencia de potencial constante entre los dos lados de la membrana.

La tensión constante es tal que la disminución de energía libre causada por la diferencia de actividad se equilibra con el incremento de energía libre provocado por la repulsión de cargas del mismo signo:

$$\Delta G = -nFE \qquad (14\text{-}5)$$

$$-RT \ln \frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2} = -nFE$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2}$$

$\ln x = (\ln 10)(\log x)$

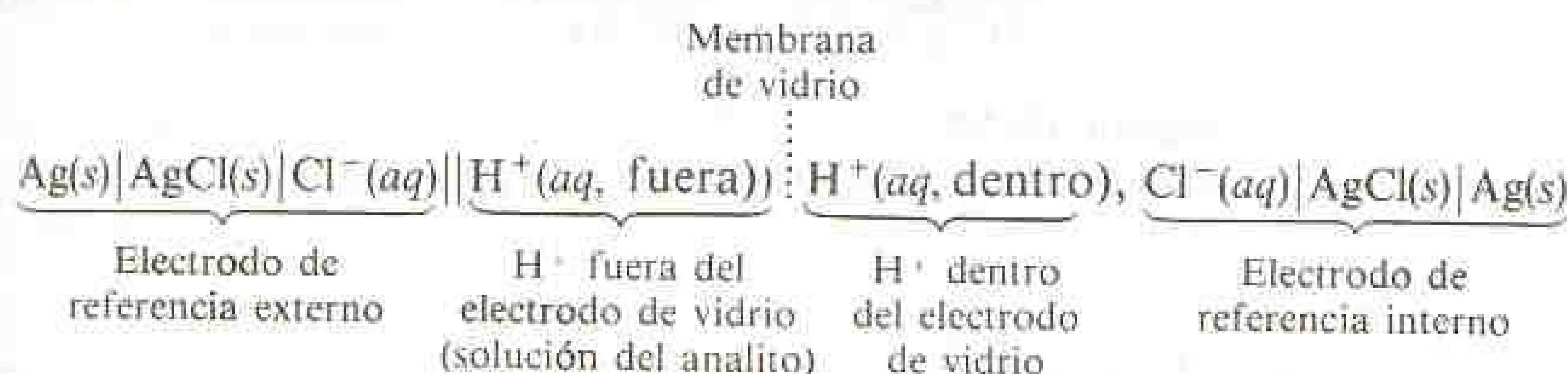
$$E = \frac{0.059\,16}{n} \log \frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_2} \quad \text{(volts, a 25°C)} \qquad (15\text{-}22)$$

Se espera una diferencia de potencial de $59.16/2 = 29.58$ mV por cada orden de magnitud de diferencia en la actividad de Ca^{2+} de un lado a otro de la membrana. Ninguna acumulación de cargas resulta de la diferencia de actividad de Cl^-, puesto que este ion no puede atravesar la membrana.

En las dos secciones siguientes se consideran los electrodos selectivos de iones más comunes. Las membranas de estos electrodos están hechas con materiales muy variados, como vidrio, polímeros sintéticos y cristales inorgánicos.

15-5 MEDICIÓN DEL pH CON UN ELECTRODO DE VIDRIO

El electrodo selectivo de iones más empleado es el **electrodo de vidrio** para medir pH.† En la Fig. 15-8 se presenta el esquema de un **electrodo combinado** típico, en el que se incorpora el electrodo de vidrio y el de referencia en un solo cuerpo. En notación de barras, esta celda puede expresarse de la manera siguiente:



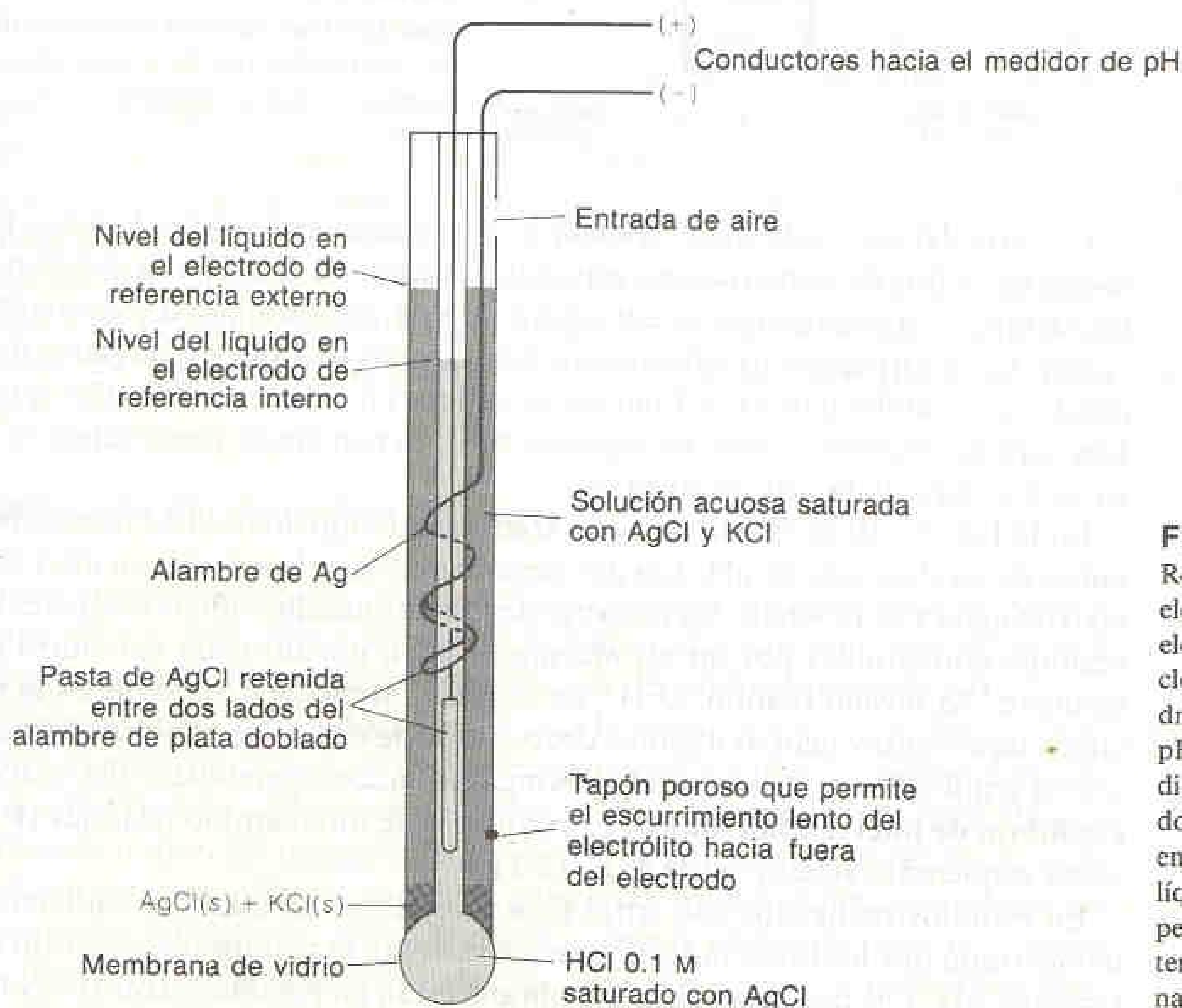


Figura 15-8
Representación esquemática de un electrodo combinado de vidrio con electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. El electrodo de vidrio se sumerge en una solución de pH desconocido hasta una profundidad tal que el tapón poroso, situado en la parte inferior derecha, se encuentra por debajo del nivel del líquido. Los dos electrodos de plata permiten medir la diferencia de potencial entre las caras de la membrana de vidrio.

† Aunque el electrodo de vidrio es con mucho el más ampliamente usado para medir el pH, varios otros electrodos también son sensibles al pH y soportan entornos más adversos que el electrodo de vidrio. Un electrodo de iridio recubierto de IrO_2 se comporta como detector de pH [S. Bordi, M. Carlà y G. Papeschi, *Anal. Chem.*, **56**, 317 (1984)]. Para medir el pH de soluciones hasta a 300°C puede usarse un electrodo basado en ZrO_2 [L. W. Niedrach, *Angew. Chem.*, **26**, 161 (1987)]. Las superficies de platino y carbono también son sensibles al pH, pero se les debe recubrir para hacerlas selectivas al H^+ [G. Cheek, C. P. Wales y R. J. Nowak, *Anal. Chem.*, **55**, 380 (1983)]. También se han descrito ingeniosos electrodos de alambre con la superficie modificada para la medición del pH [I. Rubinstein, *Anal. Chem.*, **56**, 1135 (1984)].

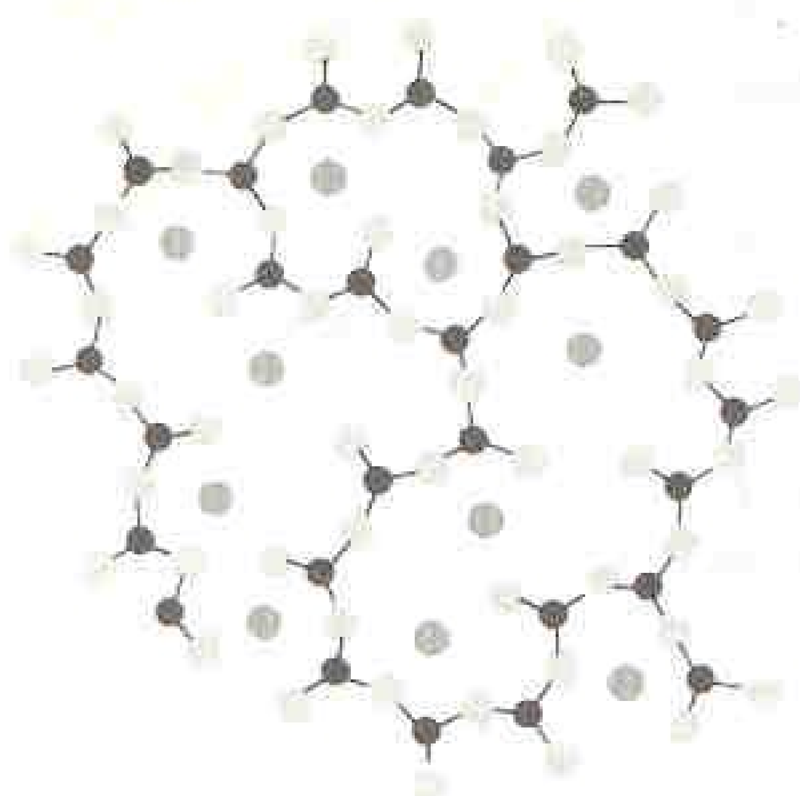


Figura 15-9
Representación esquemática de la estructura del vidrio, la cual consiste en una red irregular de tetraedros de SiO_4 unidos por sus átomos de oxígeno. ○ = O, ● = Si, ◉ = catión. Cationes como Li^+, Na^+, K^+ y Ca^{2+} se coordinan con los átomos de oxígeno. La red de silicato no es planar. Este esquema es una proyección de cada tetraedro sobre el plano de la página. [Adaptado de G. A. Perley, *Anal. Chem.*, **21**, 394 (1949).]

Figura 15-10
Esquema de una sección transversal de la membrana de vidrio de un electrodo de pH.

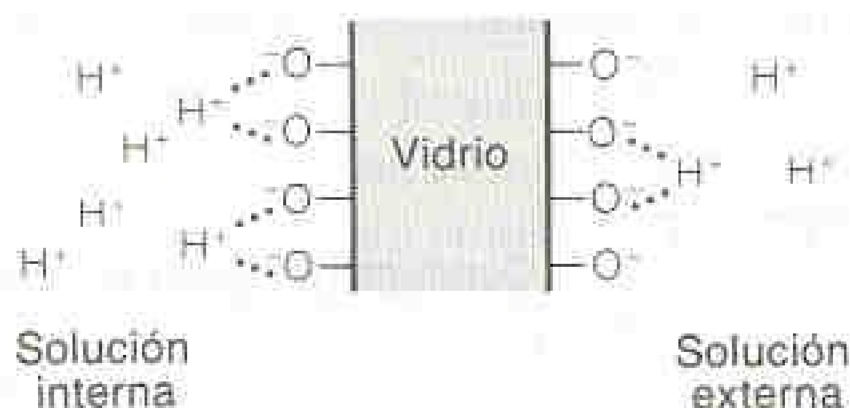


Figura 15-11
Equilibrios de intercambio iónico que se establecen en las superficies interna y externa de la membrana de vidrio.

La parte del electrodo que responde a las variaciones de pH es la delgada membrana de vidrio de construcción especial, ubicada en el extremo del dispositivo. En la Fig. 15-9 se presenta la estructura de una red de silicato característica del vidrio. La red irregular de silicato contiene átomos de oxígeno cargados negativamente, disponibles para coordinarse con cationes metálicos de tamaño apropiado. Los cationes monovalentes, en especial Na^+, tienen cierta posibilidad de desplazarse a través de la red de silicato.

En la Fig. 15-10 se ilustra un corte transversal esquemático de la membrana de vidrio de un electrodo de pH. Las dos caras expuestas a la solución acuosa absorben algo de agua y se hinchan. La mayoría de los cationes metálicos presentes en estas regiones constituidas por un *gel hidratado* salen por difusión del vidrio hacia la solución. Al mismo tiempo, el H^+ de la solución puede difundirse en la red hinchada de silicato y ocupar algunos de los sitios de enlace de cationes. Se considera que el equilibrio en el cual el H^+ reemplaza cationes metálicos del vidrio es un **equilibrio de intercambio iónico.** El equilibrio de intercambio de iones H^+ se presenta esquemáticamente en la Fig. 15-11.

En estudios realizados con tritio (isótopo ^3H) como trazador radiactivo se ha demostrado que los iones hidrógeno no atraviesan la membrana de vidrio del electrodo de pH. Las dos caras de la membrana están en equilibrio con H^+, y los iones Na^+ transportan las cargas a través de la membrana, de forma que una cara sigue "detectando" lo que pasa en la otra. Por lo tanto, el mecanismo de funcionamiento del electrodo de vidrio es similar al descrito para otros electrodos selectivos de iones, excepto que la especie que emigra a través de la membrana no es la misma que la que queda adsorbida selectivamente sobre cada cara de la membrana. El valor típico de la resistencia de la membrana de vidrio es de 10^8 Ω, por lo que de hecho muy poca corriente puede circular a través de ella. La diferencia de potencial entre los electrodos de plata-cloruro de plata interno y externo de la Fig. 15-8 depende de la concentración del ion cloruro en el compartimiento de cada electrodo,

así como de la diferencia de potencial que existe entre las caras de la membrana. Puesto que la concentración de cloruro es fija en cada compartimiento, y que la concentración de H^+ es fija del lado interno de la membrana de vidrio, el único factor que provoca un cambio en la diferencia de potencial es la variación del pH de la solución del analito en la parte externa de la membrana de vidrio. En la sección anterior, el argumento termodinámico implicaba que por cada orden de magnitud en la diferencia de actividad de H^+ de cada lado de la membrana debe desarrollarse una diferencia de potencial de 59.16 mV (a 25°C). Esto es, *el potencial de un electrodo ideal de pH cambia en 59.16 mV cada vez que el pH de la solución del analito cambia en una unidad.*

El electrodo de pH responde a la actividad de H^+ y no a su concentración.

Para los electrodos de vidrio reales, la respuesta a los cambios de pH es casi nernstiana y puede describirse mediante la ecuación

$$E = \underbrace{\text{constante}}_{\text{Potencial de asimetría}} - \beta(0.059\ 16) \log \frac{\mathcal{A}_{H^+}(\text{dentro})}{\mathcal{A}_{H^+}(\text{fuera})} \quad (\text{a } 25°\text{C}) \qquad (15\text{-}23)$$

Los electrodos reales llegan a responder en forma muy cercana a lo predicho por la ecuación de Nernst.

El valor de β, la *eficiencia electromotriz,* es cercano a 1.00 (típicamente > 0.98). Depende del tipo de vidrio y de cada electrodo particular. El término constante, denominado **potencial de asimetría,** sería nulo si las dos caras de la membrana fueran idénticas. Esto es, no debería observarse diferencia de potencial si las actividades de H^+, interna y externa, fueran iguales y si la membrana fuera ideal. Sin embargo, ningún objeto real tiene las dos caras idénticas, y existe una pequeña diferencia de potencial aun cuando $\mathcal{A}_H$ es la misma a ambos lados de la membrana. Para compensar este potencial de asimetría, el electrodo se estandariza en soluciones con pH conocido. Puesto que el potencial de asimetría varía en función del tiempo y de las condiciones (temperatura, concentraciones, fase de la luna, color de los calcetines, etc.), los electrodos deben estandarizarse (calibrarse) con frecuencia.

Un electrodo de pH debe calibrarse antes de ser utilizado. Debe volverse a calibrar cada dos horas en caso de uso continuo.

Estandarización del Electrodo de Vidrio

Existen en el mercado muchos patrones de pH. Los valores de pH de las soluciones de la Tabla 15-3 se determinaron en el U.S. National Institute of Standards and Technology, y se considera que su exactitud es de ±0.01 unidad de pH.

Antes de utilizar un electrodo de vidrio, se le debe estandarizar. Para ello se utilizan dos o más soluciones tampones estándares (patrones), seleccionadas de manera que el pH del problema se sitúe dentro del intervalo de pH definido por las soluciones citadas. El procedimiento exacto de calibración depende de cada modelo de medidor de pH; por lo tanto, para cada equipo deben consultarse las instrucciones del fabricante. Antes de estandarizar el electrodo, éste se enjuaga con agua destilada y se seca *suavemente* con papel absorbente. No debe *frotarse,* porque esto puede producir electricidad estática en la superficie del vidrio.

El pH de los patrones de calibración debe comprender el valor de pH de la solución problema.

Para estandarizar la mayoría de los medidores de pH, el electrodo se sumerge en una solución tampón estándar cuyo pH es cercano a 7, y se deja que el electrodo alcance el equilibrio por lo menos durante un minuto. A fin de obtener mejores resultados, todas las soluciones para la estandarización y las mediciones deben agitarse durante las operaciones de medir. Siguiendo las instrucciones del fabricante, se ajusta la lectura del medidor (por lo común con un mando denominado "Estandarización", "*calibrate*") para que sea igual al pH del tampón estándar. (Si el medidor tiene ajuste de "punto isopotencial", éste debe colocarse en el pH de

Tabla 15-3
Valores de pH de tampones del National Institute of Standards and Technology

Temperatura (°C)	Tartrato ácido de potasio saturado (25°C)	Citrato diácido de potasio 0.05 *m*	Ftalato ácido de potasio 0.05 *m*	Fosfáto diácido de potasio 0.025 *m* Fosfato ácido disódico 0.025 *m*	Fosfáto diácido de potasio 0.008 695 *m* Fosfato ácido disódico 0.030 43 *m*	Bórax 0.01 *m*	Bicarbonato de sodio 0.025 *m* Carbonato de sodio 0.025 *m*
0	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317
5	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245
10	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179
15	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118
20	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062
25	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012
30	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966
35	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925
38	3.548	—	4.030	6.840	7.384	9.081	—
40	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889
45	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856
50	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828
55	3.554	—	4.075	6.834	—	8.985	—
60	3.560	—	4.091	6.836	—	8.962	—
70	3.580	—	4.126	6.845	—	8.921	—
80	3.609	—	4.164	6.859	—	8.885	—
90	3.650	—	4.205	6.877	—	8.850	—
95	3.674	—	4.227	6.886	—	8.833	—

Nota: El símbolo *m* significa molalidad.

Para preparar las soluciones tampón, es indispensable utilizar reactivos de alta pureza y agua recién destilada o desionizada cuya conductividad no sea mayor de 5 micromho/cm. Las soluciones que tienen pH 6 o más deben conservarse en recipientes de plástico y de preferencia con una trampa de NaOH para evitar la penetración de dióxido de carbono atmosférico. Normalmente pueden conservarse entre 2 y 3 semanas o un poco más si están en un refrigerador.

1. Tartrato ácido de potasio, $KHC_4H_4O_6$, saturado (25°C). Agitar en agua un exceso de la sal; puede almacenarse en esta forma. Antes de utilizarla, se filtra o decanta a una temperatura comprendida entre 22 y 28°C.
2. Citrato diácido de potasio, $KH_2C_6H_5O_7$, 0.05 *m*. Disolver 11.41 g de la sal en un litro de solución a 25°C.
3. Ftalato ácido de potasio 0.05 *m*. Aunque esto no suele ser indispensable, los cristales pueden secarse durante una hora a 110°C; luego se dejan enfriar en un desecador. A 25°C, se disuelven en agua 10.12 g de $C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$, y la solución se lleva a un litro.
4. Fosfato ácido disódico 0.025 *m*, fosfato diácido de potasio 0.025 *m*. Es preferible utilizar las sales anhidras; cada una de ellas se seca durante dos horas a 120°C y se deja enfriar en un desecador, debido a que son ligeramente higroscópicas. Deben evitarse temperaturas de secado más altas, para evitar la formación de fosfatos condensados. Se disuelven 3.53 g de Na_2HPO_4 y 3.39 g de KH_2PO_4 en agua para tener un litro de solución a 25°C.
5. Fosfato diácido de potasio 0.008 695 *m*, fosfato ácido disódico 0.030 43 *m*. Se prepara de la misma forma que en el inciso 4 y se disuelven 1.179 g de KH_2PO_4 y 4.30 g de Na_2HPO_4 en agua para tener un litro de solución a 25°C.
6. Tetraborato de sodio decahidratado 0.01 *m*. Se disuelven 3.80 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ en agua para tener un litro de solución. Esta solución de bórax es particularmente sensible a los cambios de pH causados por la absorción de dióxido de carbono, por lo que debe aislarse de la atmósfera.
7. Bicarbonato de sodio 0.025 *m*, carbonato de sodio 0.025 *m*. Se seca Na_2CO_3 de calidad patrón primario a 250°C durante 90 minutos y se almacena sobre $CaCl_2$ y Drierita. Se seca $NaHCO_3$ de calidad patrón primario sobre tamiz molecular y Drierita durante dos días a la temperatura ambiente. Se disuelven 2.092 g de $NaHCO_3$ y 2.640 g de Na_2CO_3 en un litro de solución a 25°C.

FUENTE: R. G. Bates, *J. Res. National Bureau of Standards,* **66A**, 179 (1962), y B. R. Staples y R. G. Bates, *J. Res. National Bureau of Standards,* **73A**, 37 (1969). Las instrucciones para preparar estas soluciones provienen en parte de G. Mattock, en C. N. Reilley, comp., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (Nueva York: Wiley, 1963), Vol. 2, pág. 45. Véase también R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice,* 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1973), cap. 4.

dicho primer tampón.) El electrodo se enjuaga entonces, se seca y se sumerge en una segunda solución tampón estándar cuyo valor de pH está más lejos de 7 que el del primer tampón. Si el electrodo respondiera de manera perfectamente nernstiana, el potencial variaría en 0.059 16 V por cada unidad de pH a 25°C. La variación real es ligeramente menor, por lo que estas dos mediciones sirven para definir el valor de β en la ecuación 15-23. La lectura de pH del segundo tampón se ajusta con un mando que puede estar marcado "Pendiente" o "Temperatura", según el fabricante. Ello define de manera efectiva el valor de β para el medidor. Si el medidor del que se dispone no tiene un ajuste del punto isopotencial, puede ser necesario repetir la calibración con los dos tampones con objeto de obtener lecturas correctas para cada una de ellas. Finalmente, el electrodo se sumerge en la solución problema y la diferencia de potencial se obtiene directamente como lectura de pH en el medidor.

Cuando no se usa, el electrodo de vidrio debe guardarse en una solución acuosa de manera que la capa de gel hidratado no se seque. En el caso de que el electrodo se haya secado, debe reactivarse sumergiéndolo en agua durante varias horas. Si el electrodo ha de utilizarse a pH mayor de 9, debe acondicionarse en una solución tampón de pH elevado.

Un electrodo de vidrio no debe dejarse fuera del agua (o de un solvente acuoso) durante más tiempo del necesario.

Los electrodos de vidrio se desgastan lentamente, en parte debido a que la composición del vidrio cambia en la cercanía de la interfaz con la solución a medida que los iones se difunden en ambos sentidos. Cuando la respuesta del electrodo se vuelve lenta, o cuando el electrodo no puede estandarizarse satisfactoriamente, es posible intentar primero un lavado con HCl 6 M y luego otro con agua. Como último recurso, el electrodo puede sumergirse durante un minuto en una solución de bifluoruro de amonio, NH_4HF_2, al 20% (p/p) en un vaso de precipitados de plástico. Dicho reactivo disuelve un poco del vidrio y deja expuesta superficie nueva. El electrodo se enjuaga con agua y se intenta estandarizarlo de nuevo. *El bifluoruro de amonio no debe entrar en contacto con la piel, porque produce quemaduras.*

Errores en las Mediciones de pH

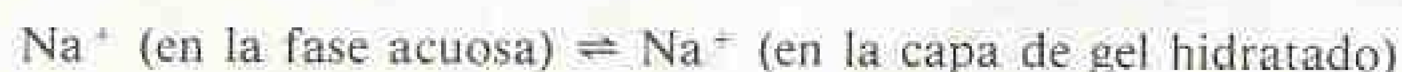
Para utilizar de manera racional el electrodo de vidrio, es importante conocer sus limitaciones:

1. El conocimiento del pH de un analito no puede ser mejor que el del pH de los tampones utilizados para estandarizar el medidor y sus electrodos. Este error es típicamente del orden de ±0.01 unidad de pH.

2. Existe un *potencial de unión líquida* a través del contacto poroso situado cerca de la parte inferior del electrodo en la Fig. 15-7. Este contacto poroso es el puente salino que une eléctricamente el electrodo externo de plata-cloruro de plata con la solución del analito. Si la composición iónica de la solución del analito es diferente de la del tampón estándar, el potencial de contacto cambiará *aun cuando el pH de las dos soluciones sea el mismo*. Este cambio se traduce en una variación del pH y conduce a una incertidumbre de por lo menos ~0.01 unidad de pH.

El pH aparente cambiará si la composición iónica del analito cambia, aun cuando el pH real permanezca constante.

3. Cuando la concentración de H^+ es muy baja y la de Na^+ es grande (condiciones típicas en las soluciones fuertemente básicas), el electrodo responde tanto a Na^+ como a H^+. Esto se debe al hecho de que el Na^+ puede participar en el intercambio iónico con la capa de gel hidratado.



$$Na^+ \text{ (en la fase acuosa)} \rightleftharpoons Na^+ \text{ (en la capa de gel hidratado)}$$

Esta reacción no es tan importante como el intercambio de iones H^+, pero se vuelve significativa cuando $\mathscr{A}_{H^+}$ es pequeña y $\mathscr{A}_{Na^+}$ es grande. En estas condiciones, el elec-

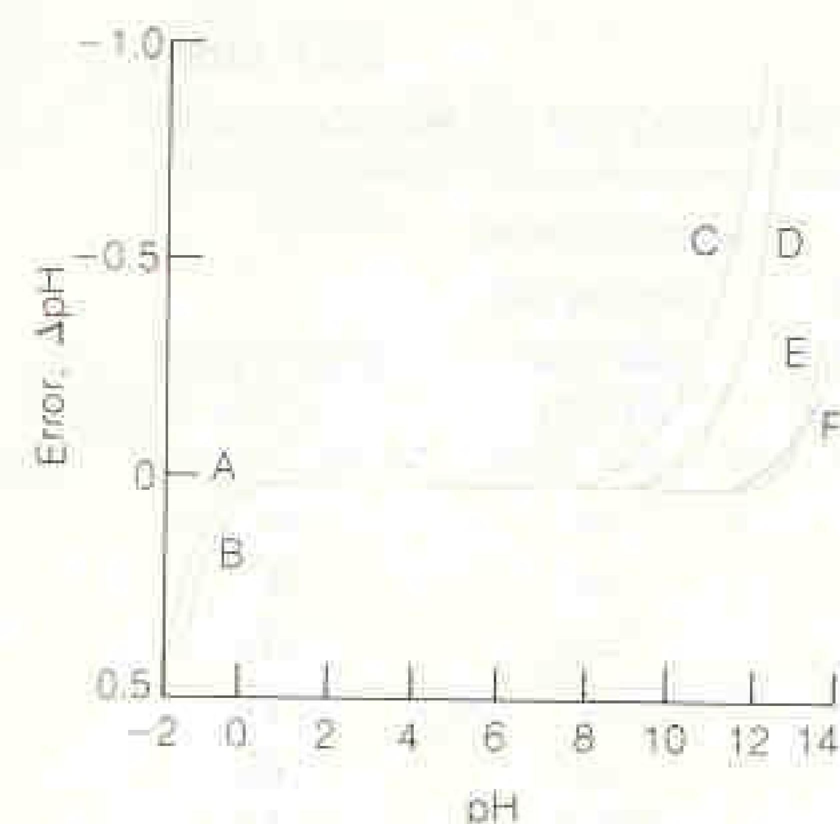


Figura 15-12
Errores ácido y alcalino de algunos electrodos de vidrio. A: Corning 015, H_2SO_4. B: Corning 015, HCl. C: Corning 015, Na^+ 1 M. D: Beckman-GP, Na^+ 1 M. E: L & N Black Dot, Na^+ 1 M. F: Beckman Tipo E, Na^+ 1 M. [R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice,* 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1973).]

trodo se comporta como si el Na^+ fuera H^+, y el pH aparente es menor que el pH real. A este comportamiento se debe el **error alcalino** o **error de sodio**, y su importancia depende de la composición del vidrio (Fig. 15-12). Para reducir el error alcalino, el sodio ha sido sustituido casi del todo por litio en los electrodos de vidrio.

4. En las soluciones muy ácidas, el pH medido es mayor que el pH real. El motivo no es muy claro pero puede relacionarse con la disminución de la actividad del agua en soluciones ácidas concentradas.

5. Debe dejarse un tiempo suficiente para que la membrana de vidrio se equilibre con las soluciones nuevas. En las soluciones bien tamponadas y con agitación adecuada, esto sólo exige algunos segundos. En las soluciones poco tamponadas o no tamponadas (como ocurre en la vecindad del punto de equivalencia de una titulación), el tiempo puede ser de varios minutos.

6. Un electrodo que no se conserva en agua se seca, y debe sumergirse durante varias horas en H_2O antes de que responda correctamente al H^+.

Los errores 1 y 2 son inevitables, y limitan efectivamente la exactitud de las mediciones con el electrodo de vidrio a ±0.02 unidad de pH, en el mejor de los casos. Con un buen equipo, las mediciones de diferencias de pH *entre* soluciones pueden tener una exactitud de ±0.002 unidad. Sin embargo, la incertidumbre en el pH

Recuadro 15-2 ERRORES SISTEMÁTICOS EN LA MEDICIÓN DEL pH DEL AGUA DE LLUVIA: EFECTO DEL POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA

Entre los productos de la combustión en automóviles y fábricas se incluyen óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, los cuales reaccionan con agua en la atmósfera para producir ácidos.

$$SO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{Ácido sulfuroso}}{H_2SO_3}$$

El daño causado por la *lluvia ácida* que contiene estos contaminantes es una grave amenaza para los lagos y bosques del mundo. La vigilancia del pH del agua de lluvia es una parte fundamental de los programas para medir y reducir la generación de lluvia ácida por las actividades humanas.

Para identificar y corregir los errores sistemáticos en la medición del pH del agua de lluvia, investigadores del U.S. National Institute of Standards and Technology realizaron un cuidadoso estudio en 17 laboratorios distintos.† Se proporcionaron ocho muestras a cada laboratorio, junto con instrucciones explícitas sobre la forma de realizar las mediciones. En cada laboratorio se utilizaron dos tampones para calibrar electrodos y medidores de pH. En 16 laboratorios se midió satisfactoriamente el pH del problema A (en el intervalo de ±0.02 unidades de pH), que fue el Standard Reference Material 185f, ftalato ácido de potasio 0.05 *m*, cuyo pH es 4.008 a 25°C (Tabla 15-3). Después se supo que en un laboratorio en el cual la medición arrojó un valor de pH 0.04 unidades menor, el tampón comercial de estandarización era defectuoso.

En la figura se observan valores típicos de pH del agua de lluvia. La línea horizontal a pH 4.14 es el promedio de las 17 mediciones. Los resultados individuales se indican con las letras s, t, u, v, w, x, y y z a fin de identificar el tipo de electrodo de pH utilizado para las mediciones. Por ejemplo, los laboratorios que utilizaron el electrodo tipo t obtuvieron buenos resultados. En los laboratorios donde se emplearon electrodos tipo s y w se obtuvieron errores sistemáticos relativamente grandes para las muestras y para la medición de otros problemas del estudio. El electrodo tipo s era un electrodo de combinación (Fig. 15-8) en el cual la unión líquida del electrodo de referencia era mayor que la de los otros electrodos. El electrodo tipo w era un electrodo de combinación cuyo electrodo de referencia se llenó con un gel.

† W. F. Koch, G. Marinenko y R. C. Paule, *J. Res. National Bureau of Standards,* **91**, 23 (1986).

verdadero seguirá siendo mayor por lo menos en un orden de magnitud. Es importante tener presente que una incertidumbre de ±0.02 unidad de pH corresponde a una de ±5% en $\mathscr{A}_H$.

Una última advertencia: Los medidores de pH tienen un mando de temperatura que permite hacer variar la pendiente (0.059 16) en la ecuación 15-23 dependiendo del valor de la temperatura. (Esto es, un cambio en 1.00 unidad de pH corresponde a 54 mV a 0°C, a 59 mV a 25°C y a 64 mV a 50°C.) *Un medidor de pH debe calibrarse a la misma temperatura de la solución problema.* No es posible estandarizar el equipo a una temperatura y después efectuar una medición exacta a una segunda temperatura mediante un simple cambio en el mando de ajuste de temperatura. El medidor de pH debe calibrarse a la misma temperatura de la muestra problema. Además, el pH de la solución tampón para la calibración cambia con la temperatura, y esta variación debe conocerse para utilizar los tampones con el fin de realizar estandarizaciones.

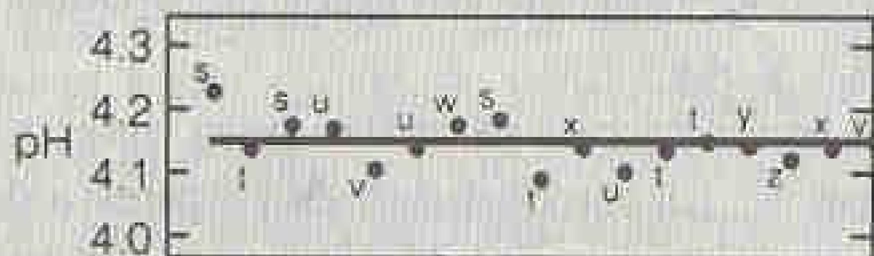
Desafío: Demuestre que el potencial del electrodo de vidrio descrito por la ecuación 15-23 cambia en 1.3 mV cuando la actividad del H^+ del analito cambia en 5.0%. Dado que 59 mV ≈ 1 unidad de pH, 1.3 mV = 0.02 unidades de pH.
Conclusión: Una pequeña incertidumbre en el potencial (1.3 mV) o en el pH (0.02 de unidad) corresponde a una gran incertidumbre (5%) en la concentración del analito. En otras mediciones potenciométricas surgen incertidumbres similares.

15-6 ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

Existen ingeniosas estrategias para producir electrodos que respondan selectivamente a especies químicas particulares. La mayoría de dichos electrodos entran en una de las siguientes categorías:

Valores de pH del agua de lluvia medidos en 17 laboratorios, empleando tampones patrón para las calibraciones. Las letras a a z se refieren a distintos tipos de electrodos utilizados para la medición del pH.

Se supuso que la variabilidad en el potencial de unión líquida (Secc. 15-3) causaba variabilidad entre las mediciones de pH. Los tampones utilizados para la calibración típicamente tienen fuerza iónica en la vecindad de 0.05 M, mientras que para las muestras de agua de lluvia los valores son dos o más órdenes de magnitud menores. Para probar la hipótesis de que el potencial de unión líquida era la causa de los errores sistemáticos, se utilizó una solución de HCl puro con concentración cercana a 2×10^{-4} M en vez de los tampones de elevada fuerza iónica. Se obtuvieron los datos que se presentan en la figura siguiente, con buenos resultados excepto para el primer laboratorio. La desviación estándar de las 17 mediciones se redujo de 0.077 unidades de pH con el tampón patrón a 0.029 unidades de pH con el patrón de HCl. Se concluyó que el potencial de unión es la causa de la mayor parte de la variabilidad entre laboratorios, y que para las mediciones del pH del agua de lluvia es apropiado un patrón con fuerza iónica baja.††

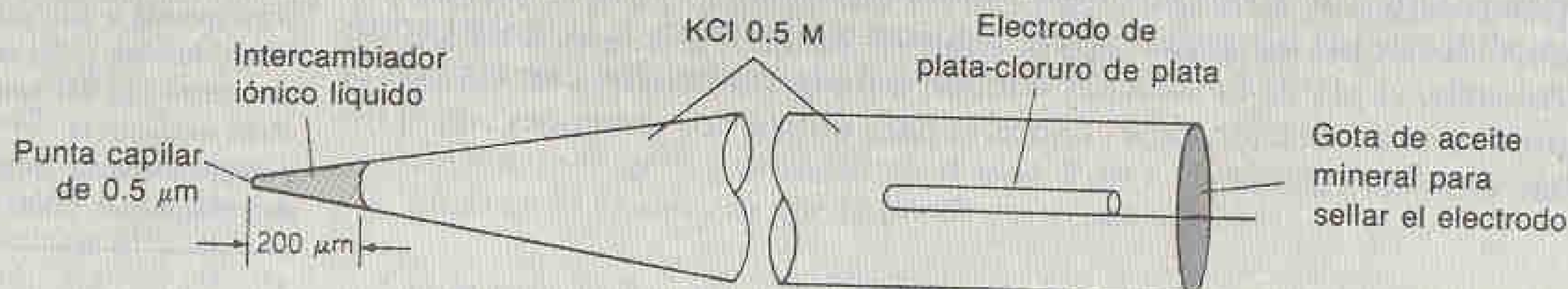


Valores de pH del agua de lluvia medidos con HCl de baja fuerza iónica para la calibración.

†† Existe en el comercio un electrodo diseñado para minimizar los potenciales de unión líquida inducidos por las variaciones en la fuerza iónica. La *unión de difusión libre* de este electrodo es un tubo capilar de Teflón que contiene un electrólito el cual se renueva periódicamente por medio de una jeringa. [A. Kopelove, S. Franklin y G. M. Miller, *Amer. Lab.*, junio 1989, pág. 40].

Recuadro 15-3 MICROELECTRODOS DENTRO DE CÉLULAS VIVAS

Para entender cómo funcionan las células nerviosas y musculares, es necesario tener un conocimiento preciso de la composición iónica intracelular. En la figura se muestra un diseño de *microelectrodo* utilizado para efectuar mediciones de K^+ y Cl^- intracelulares. Es similar al electrodo con intercambiador líquido de la Fig. 15-13, pero la punta de vidrio se ha reducido a dimensiones microscópicas. En el interior de la punta se encuentra una gota de líquido intercambiador de iones, retenida por capilaridad. Para efectuar una medición, la célula se penetra con este electrodo y también con un electrodo de referencia de dimensiones similares. El electrodo de referencia es de plata-cloruro de plata y sólo contiene KCl 3 M, sin intercambiador líquido de iones.



Microelectrodo para medir actividades iónicas dentro de células vivas. [J. L. Walker, Jr., *Anal. Chem.*, **43**, (núm. 3), 89A (1971).]

1. *Membranas de vidrio* para H^+ y algunos cationes monovalentes.
2. *Electrodos de estado sólido* basados en cristales de sales inorgánicas
3. *Electrodos con membrana líquida* con una membrana hidrófoba impregnada con una solución de un intercambiador de iones también hidrófobo
4. *Electrodos compuestos* con un electrodo selectivo para una especie química, situado en una región en la que dicha especie está separada de otras o es producida por una reacción química.

Coeficiente de Selectividad

Ningún electrodo responde a un solo tipo de ion, si bien el electrodo de vidrio es uno de los más selectivos. Un electrodo de vidrio para pH alto responde sólo a Na^+ cuando $[H^+] \lesssim 10^{-12}$ M y $[Na^+] \gtrsim 10^{-2}$ M (Fig. 15-12).

Variando la composición del vidrio es posible modificar su sensibilidad a diferentes iones. El vidrio Corning 015 para electrodos de pH contiene 22% (p/p) de Na_2O, 6% de CaO y 72% de SiO_2. Comparativamente, una membrana de vidrio cuya composición es 11% de Na_2O, 18% de Al_2O_3 y 71% de SiO_2 se utiliza en *electrodos de ion sodio*. A pH 11, la respuesta de estos últimos electrodos es 2 800 veces mayor para el ion Na^+ que para el ion K^+. Modificando la composición del vidrio se fabrican diversos electrodos con membrana selectiva para los iones Li^+, K^+ y Ag^+.

Un electrodo que se utiliza para determinar un ion X también puede responder a un ion Y. La sensibilidad de respuesta de un electrodo a diferentes especies que tienen la misma carga se expresa mediante el **coeficiente de selectividad**, que se define como

$$k_{X,Y} = \frac{\text{respuesta a Y}}{\text{respuesta a X}} \tag{15-24}$$

De manera ideal, el coeficiente de selectividad debería ser muy pequeño ($k \ll 1$), pues de lo contrario ocurrirá una interferencia significativa. El electrodo selectivo

para el ion sodio mencionado antes tiene coeficiente de selectividad $k_{Na^+K^+}$ = 1/2 800 a pH 11, y $k_{Na^+K^+}$ = 1/300 a pH 7. El coeficiente de selectividad k_{Na^+,H^+} tiene valor de 36, lo cual significa que el electrodo es más sensible a H^+ que a Na^+, aun cuando dicho electrodo se utilice para el sodio.

En general, el comportamiento de la mayoría de los electrodos selectivos de iones puede describirse mediante la ecuación

$$E = \text{constante} \pm \beta \frac{0.059\ 16}{n_X} \log\left[\mathscr{A}_X + \sum_Y (k_{X,Y}\mathscr{A}_Y^{n_X/n_Y})\right] \qquad (15\text{-}25)$$

La ecuación 15-25 describe la respuesta de un electrodo al ion al que es selectivo, X, y a todos los demás iones interferentes, Y.

donde $\mathscr{A}_X$ es la actividad del ion que se pretende determinar y $\mathscr{A}_Y$ es la actividad de una especie interferente cualquiera (Y). La carga de cada especie es n_X o bien n_Y, y $k_{X,Y}$ es el coeficiente de selectividad definido antes. El signo que precede al término logarítmico es positivo cuando X es un catión y negativo cuando es un anión. El valor de β es cercano a la unidad para la mayoría de los electrodos.

EJEMPLO: Utilización del Coeficiente de Selectividad

Un electrodo selectivo del ion Tl^{3+} tiene coeficiente de selectividad $K_{Tl^{3+},K^+} = 3.4 \times 10^{-4}$. ¿Cuál es el cambio en el potencial de electrodo cuando se agrega K^+ 10^{-1} M a Tl^{3+} 10^{-5} M?

Utilizando la ecuación 15-25 con $\beta = 1$, $n_X = +3$ y $n_Y = +1$, el potencial sin K^+ es

$$E = \text{constante} - \frac{0.059\ 16}{3} \log [10^{-5}] = \text{constante} - 98.60 \text{ mV}$$

La adición de K^+ 10^{-1} M da por resultado un potencial de electrodo de

$$E = \text{constante} - \frac{0.05916}{3} \log [10^{-5} + (3.4 \times 10^{-4})(10^{-1})^{3/1}] = \text{constante} - 98.31 \text{ mV}$$

El cambio es de 98.60 − 98.31 = 0.29 mV, difícilmente medible.

Electrodos de Estado Sólido

La Fig. 15-13 es la representación esquemática de un **electrodo selectivo de estado sólido** (o electrodo selectivo de membrana cristalina) basado en un cristal inorgánico. Un electrodo común de este tipo es el electrodo para fluoruro, en el que se emplea un cristal de LaF impurificado con Eu(II). En este caso, la *impurificación* (o *doping*) consiste en añadir una pequeña cantidad de Eu(II) en vez de La(III). La solución de llenado contiene NaF 0.1 M y NaCl 0.1 M.

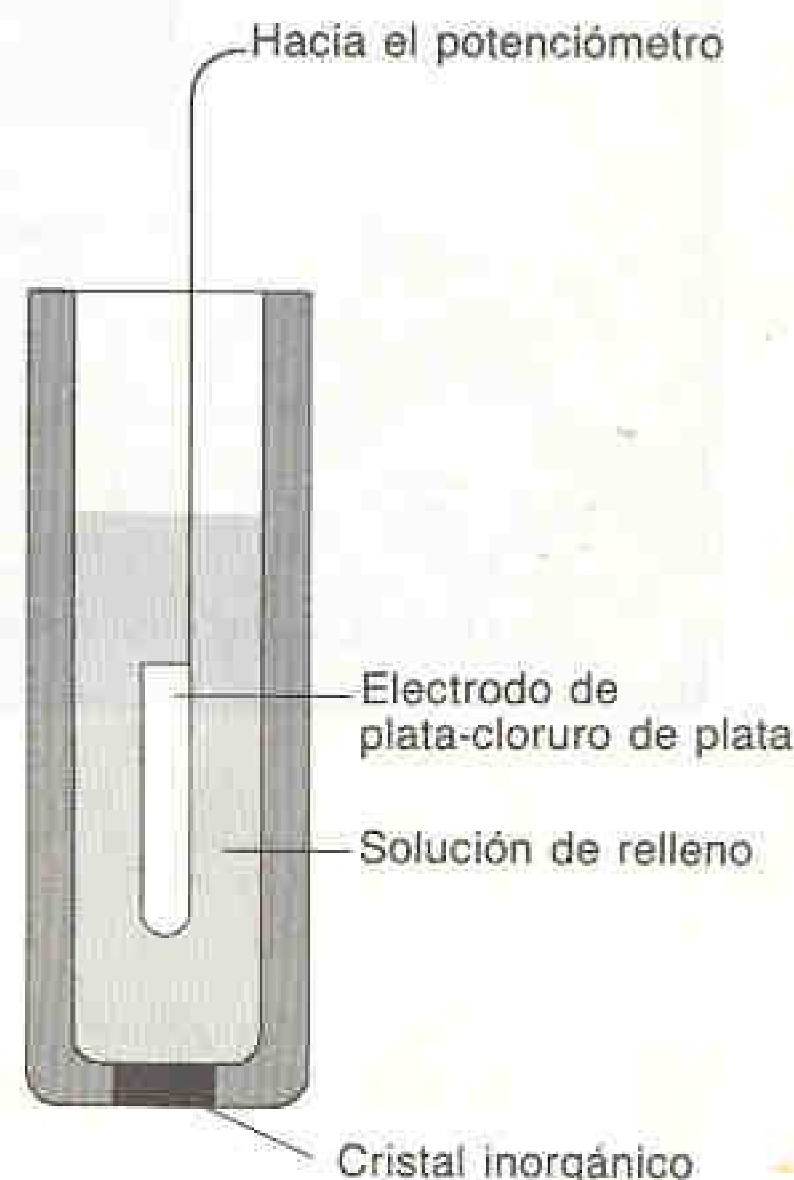


Figura 15-13
Esquema de un electrodo selectivo de iones en el que se emplea el cristal de una sal inorgánica como membrana sensible a los iones.

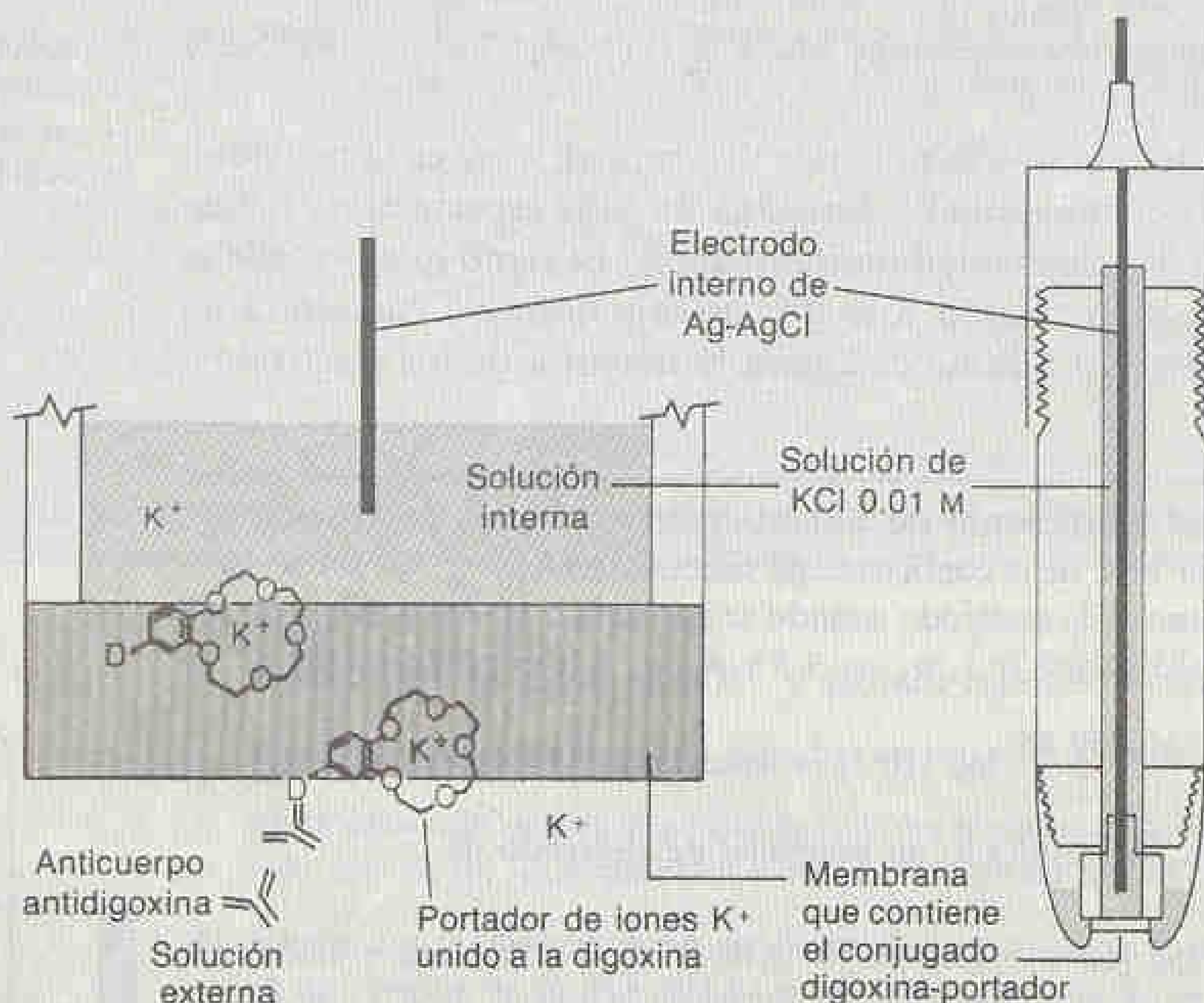
El ion fluoruro en solución está selectivamente adsorbido en las dos caras del cristal. A diferencia de lo que pasa con el ion H^+ en el caso del electrodo de vidrio, el ion F^- puede efectivamente emigrar a través del cristal de LaF_3, como se observa en la Fig. 15-14. Impurificando el LaF_3 con EuF_2 se producen lagunas reticulares de aniones (huecos aniónicos) en el cristal. Un ion fluoruro de un sitio adyacente a un hueco o deficiencia puede saltar a éste, dejando a su vez un nuevo hueco en el sitio que ocupaba. De esta forma, el F^- puede emigrar de un lado a otro y establecer una diferencia de potencial entre las dos caras del cristal, necesaria para que funcione el electrodo.

Por analogía con el electrodo de pH, la respuesta del electrodo de F^- puede describirse con la ecuación

$$E = \text{constante} - \beta(0.059\ 16) \log [\mathscr{A}_{F^-} \text{ (fuera)}] \qquad (15\text{-}26)$$

Recuadro 15-4 ELECTRODO PARA ANTICUERPOS

La variedad y las capacidades de los electrodos sólo están limitadas por la imaginación de los químicos. En este recuadro se describe un electrodo construido para determinar la concentración de **anticuerpos** en una solución.† Un anticuerpo es una proteína producida por un organismo para que se una a moléculas extrañas



Representación esquemática de un electrodo para el anticuerpo antidigoxina.

† M. Y. Keating y G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **56**, 801 (1984).

donde el valor de β es cercano a 1.00. El electrodo para F^- tiene una respuesta casi nernstiana en un intervalo de concentración que se extiende aproximadamente de 10^{-6} a 1 M. El electrodo responde más al ion F^- que a otros iones por un factor superior a 1 000. La única especie interferente es OH^-, para la cual el coeficiente de selectividad es $K_{F^-,OH^-} = 0.1$. A pH bajo, el F^- se convierte en HF ($pK_a = 3.17$).

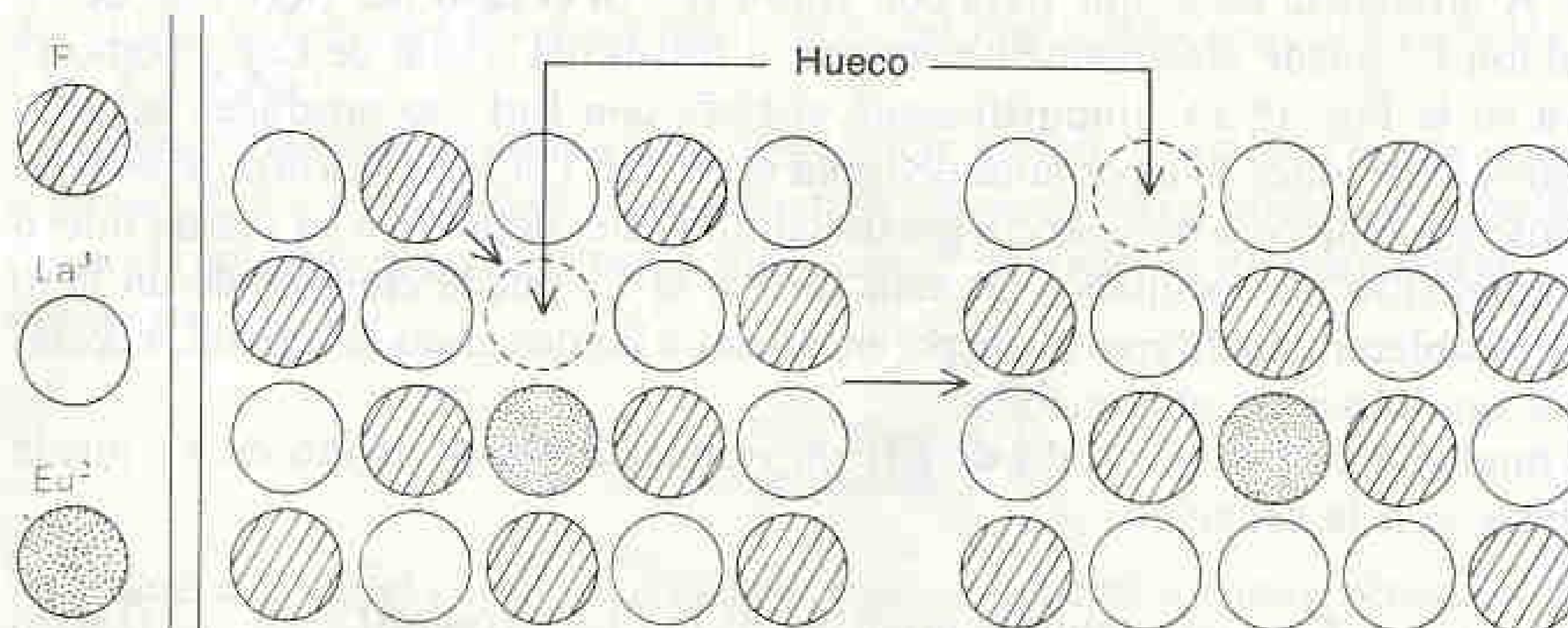
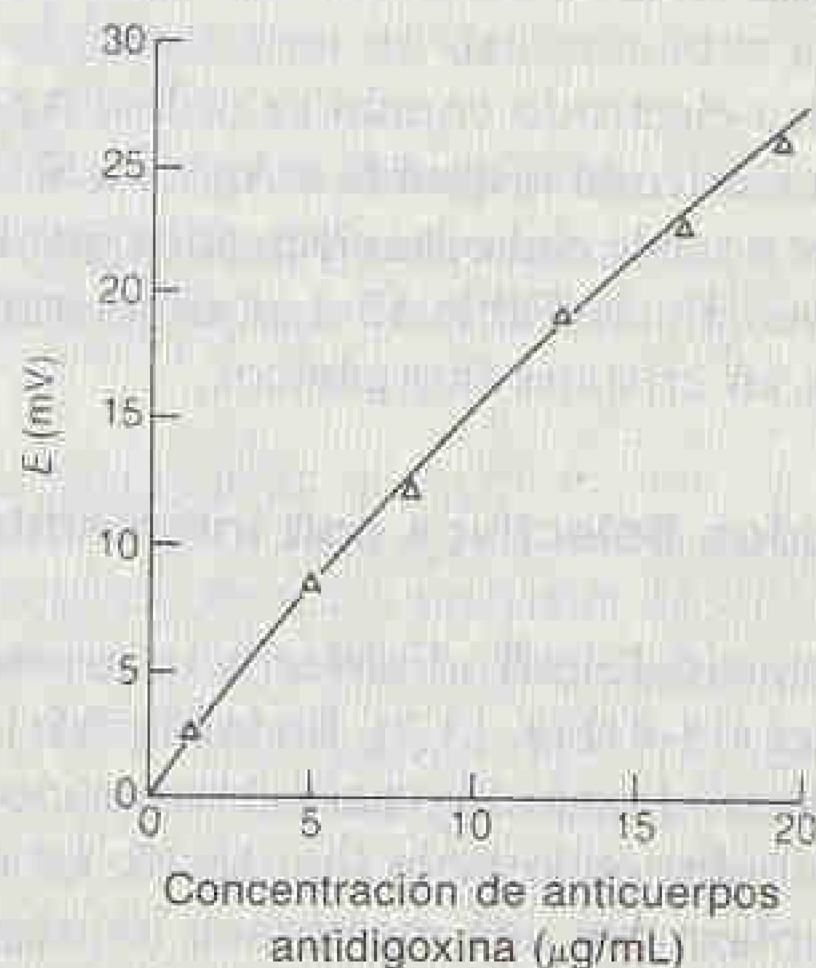


Figura 15-14
Emigración de F^- a través de LaF_3 impurificado con EuF_2. Puesto que el Eu^{2+} tiene menor carga que el La^{3+}, existe un hueco aniónico por cada ion Eu^{2+}. Un ion Fe^- contiguo puede saltar al hueco y así desplazar éste a otro sitio. La repetición de este proceso mueve al F^- a través de la red cristalina.

—las cuales son los antígenos— y las marque a fin de que sean eliminadas del cuerpo. Cuando el glucósido cardiaco digoxina (D) de bovino se inyecta a conejos, éstos producen el anticuerpo anti-D.

El electrodo representado en la figura permite determinar la concentración de este anticuerpo. La membrana situada en el extremo del electrodo contiene un agente quelante de K^+ unido covalentemente a la digoxina. (Este tipo de agente quelante, denominado *éter corona,* se considera en el Recuadro 22-1.) El electrodo responde selectivamente al ion K^+ cuando se hace variar la concentración de este último en la solución externa. Si la concentración de K^+ en la solución externa es fija y se le añade el anticuerpo anti-D, el potencial del electrodo también varía. Es obvio que el anticuerpo se une a la digoxina e impide el movimiento del portador a través de la membrana.



Respuesta del electrodo al anticuerpo antidigoxina a concentración constante de K^+.

al cual el electrodo no responde. El electrodo para F^- se utiliza para la vigilancia continua y el control de la fluoración de los suministros municipales de agua potable.

EJEMPLO: Respuesta de un Electrodo Selectivo de Iones

Al sumergir un electrodo para fluoruro en soluciones estándares de F^- (cuya fuerza iónica se mantiene constante e igual a 0.1 M con $NaNO_3$), se obtienen los siguientes potenciales (con respecto al E.C.S.):

$[F^-]$(M)	E (mV)	
1.00×10^{-5}	100.0	-58.5 mV
1.00×10^{-4}	41.5	
1.00×10^{-3}	-17.0	-58.5 mV

Puesto que la fuerza iónica se mantiene constante, la respuesta debe depender del logaritmo de la *concentración* de F^-. ¿Qué potencial se espera cuando $[F^-] = 5.00 \times 10^{-5}$ M? ¿Qué concentración de F^- dará un potencial de 0.0 V?

Se busca ajustar a los datos de la calibración una fórmula parecida a la ecuación 15-26:

$$\underbrace{E}_{y} = m \underbrace{\log[F^-]}_{x} + b$$

Graficando E en función de $\log[F^-]$ se obtiene una recta con pendiente −58.5 mV y ordenada al origen −192.5 mV. Al fijar $[F^-] = 5.00 \times 10^{-5}$, se tiene

$$E = (-58.5)\log[5.00 \times 10^{-5}] - 192.5 = 59.1 \text{ mV}$$

Cuando E = 0.0 mV, la concentración de $[F^-]$ puede despejarse como sigue:

$$0.0 = (-58.5)\log[F^-] - 192.5 \quad \Rightarrow \quad [F^-] = 5.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

En otro electrodo común se utiliza Ag_2S como membrana cristalina inorgánica. Este electrodo responde a Ag^+ y a S^{2-}. Impurificando el cristal con CuS, CdS o PbS es posible elaborar electrodos que responden a Cu^{2+}, Cd^{2+} o Pb^{2+}, respectivamente. En la Tabla 15-4 se enumeran algunos electrodos selectivos de iones basados en cristales inorgánicos.†

Electrodos Selectivos con Intercambiadores Líquidos de Iones

El principio del electrodo selectivo con intercambiador líquido de iones se describió en la Secc. 15-4 (Fig. 15-7). En la Fig. 15-15 se presenta el esquema de construcción de un electrodo selectivo para el ion calcio, el cual es básicamente similar al electrodo de estado sólido de la Fig. 15-13. La diferencia estriba en que el cristal sólido se reemplaza por una membrana impregnada con un intercambiador líquido de

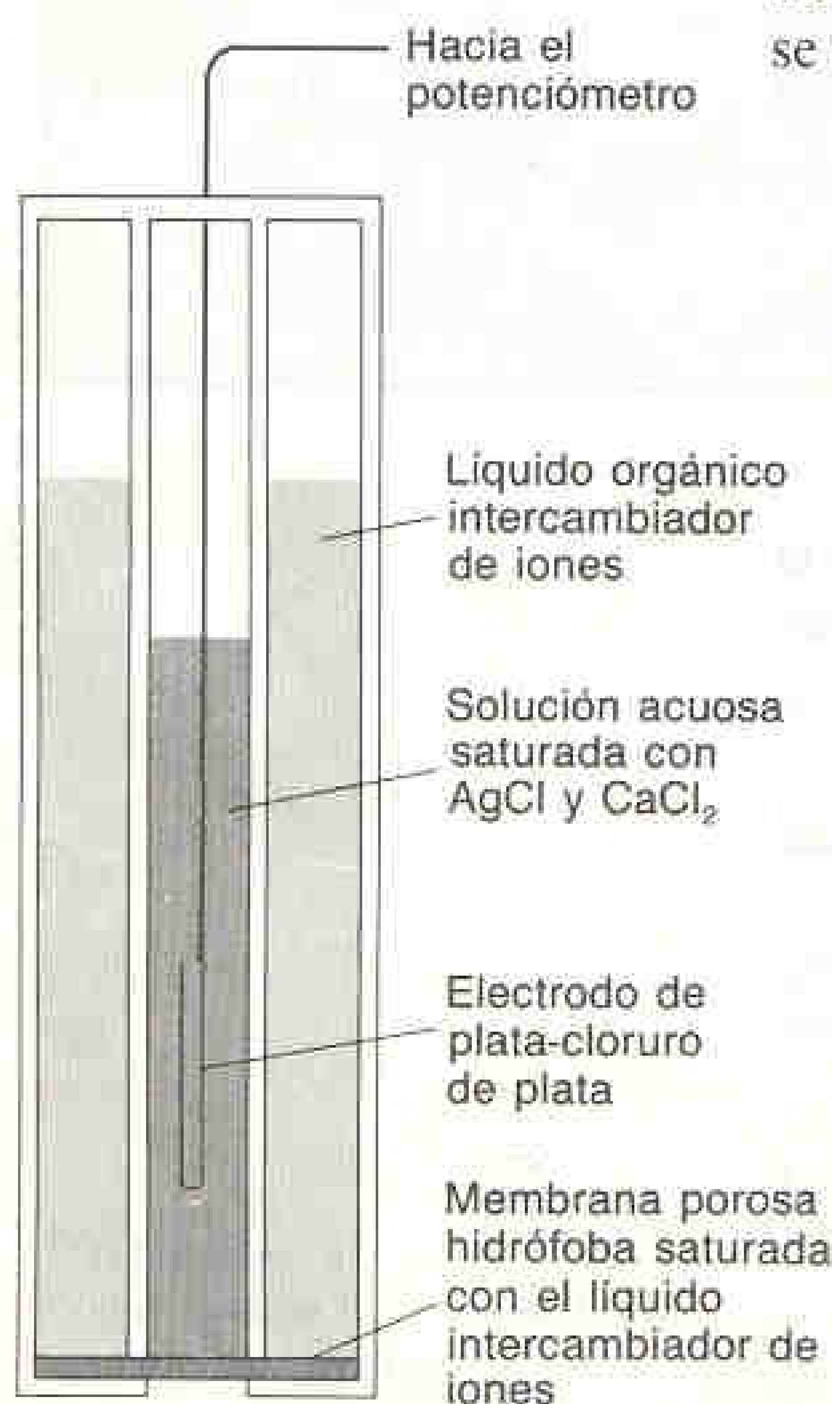


Figura 15-15
Representación esquemática de un electrodo selectivo para el ion calcio, basado en un intercambiador iónico líquido.

Tabla 15-4
Propiedades de algunos electrodos selectivos de iones de estado sólido

Ion	Intervalo de concentración (M)	Material de la membrana	Intervalo de pH	Algunas especies interferentes
F^-	10^{-6}–1	LaF_3	5–8	OH^-
Cl^-	10^{-4}–1	AgCl	2–11	CN^-, S^{2-}, I^-, $S_2O_3^{2-}$, Br^-
Br^-	10^{-5}–1	AgBr	2–12	CN^-, S^{2-}, I^-
I^-	10^{-6}–1	AgI	3–12	S^{2-}
SCN^-	10^{-5}–1	AgSCN	2–12	S^{2-}, I^-, CN^-, Br^-, $S_2O_3^{2-}$
CN^-	10^{-6}–10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-}, I^-
S^{2-}	10^{-5}–1	Ag_2S	13–14	

FUENTE: P. L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes* (Londres: Heyden 1976), págs. 96 a 99; y *Orion Research Analytical Guide* (Cambridge, Mass.: Orion Research Inc, 1975).

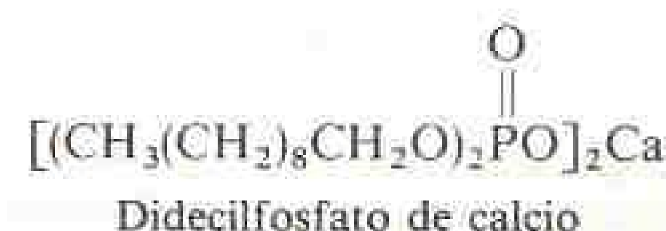
† La construcción de económicos electrodos selectivos de iones de estado sólido para experimentos en clase se describe en A. Palanivel y P. Riyazuddin, *J. Chem. Ed.*, **61**, 920 (1984), y W. S. Selig, *J. Chem. Ed.*, **61**, 80 (1984). Una extraordinaria cantidad de aniones inorgánicos pueden titularse con haluros de amonio cuaternario utilizando electrodos indicadores simples hechos en casa [W. S. Selig, *J. Chem. Ed.*, **64**, 141 (1987)].

iones hidrófobo (un agente quelante del calcio). La solución del intercambiador de iones se almacena en un depósito que rodea al electrodo de referencia interno de plata-cloruro de plata. El ion calcio se transporta selectivamente a través de la membrana, con lo que se establece una diferencia de potencial relacionada con la diferencia en la actividad de Ca^{2+} entre la solución problema y la solución interna:

$$E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0.059\ 16}{2}\right)\log \mathscr{A}_{Ca^{2+}}(\text{fuera}) \qquad (15\text{-}27)$$

donde el valor de β es cercano a 1.00. Puede observarse que las ecuaciones 15-26 y 15-27 tienen signos opuestos antes del término logarítmico, debido a que en una se refiere a un anión y en la otra a un catión. También puede observarse que la carga del ion calcio conduce a utilizar el factor 2 en un denominador antes del logaritmo.

En el electrodo de Ca^{2+}, el intercambiador iónico es didecilfosfato cálcico disuelto en dioctilfenilfosfonato. El anión didecilfosfato puede reaccionar con el ion calcio en cada interfaz de la membrana con las soluciones y de esta manera transportar Ca^{2+} a través de la membrana:



Didecilfosfato de calcio

Dioctilfenilfosfonato

$$[(RO)_2PO_2^-]_2Ca \rightleftharpoons 2(RO)_2PO_2^- + Ca^{2+} \qquad (15\text{-}28)$$

La interferencia más grave para el electrodo de Ca^{2+} proviene de Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+} y Cu^{2+}, aunque altas concentraciones de Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} y Na^+ también interfieren. Para un electrodo de Ca^{2+} particular, $k_{Ca^{2+},Fe^{2+}} = 0.8$ y $k_{Ca^{2+},Mg^{2+}} = 0.01$. La interferencia causada por H^+ es considerable a pH menor de 4 o 5. En la Tabla 15-5 se presentan las propiedades de algunos electrodos selectivos con intercambiadores líquidos de iones.

Electrodos Compuestos

Los electrodos detectores (o sensores) de gases y los basados en enzimas son generalmente de diseño **compuesto** e incorporan un electrodo ordinario y una membrana adicional que aísla (o genera) la especie que el electrodo detecta. En la Fig. 15-16 se muestra un electrodo detector de CO_2 gaseoso. Se trata de un electrodo común de vidrio para determinación del pH, rodeado por una solución de electróli-

Tabla 15-5
Propiedades de algunos electrodos selectivos con intercambiador líquido de iones

Ion	Intervalo de concentración (M)	Portador	Solvente del portador	Intervalo de pH	Algunas especies interferentes
Ca^{2+}	10^{-5}–1	Didecilfosfato de calcio	Dioctilfenilfosfonato	6–10	Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}
NO_3^-	10^{-5}–1	Nitrato de tridodecilhexadecilamonio	Éter de octil-2-nitrofenilo	3–8	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, Br^-, HS^-, CN^-
ClO_4^-	10^{-5}–1	Perclorato de tris(fenantrolina-1, 10-sustituida) de hierro(II)	*p*-Nitrocimeno	4–10	I^-, NO_3^-, Br^-
BF_4^-	10^{-5}–1	Tetrafluoroborato de tris (fenantrolina-1,10-sustituida) de níquel(II)	*p*-Nitrocimeno	2–12	NO_3^-
Cl^-	10^{-5}–1	Cloruro de dimetildioctadecilamonio		3–10	ClO_4^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Br^-, OH^-, HCO_3^-, F^-, acetato

FUENTE: P. L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes* (Londres: Heyden, 1976), págs. 127 a 130; y *Orion Research Analytical Methods Guide* (Cambridge, Mass.: Orion Research Inc., 1975).

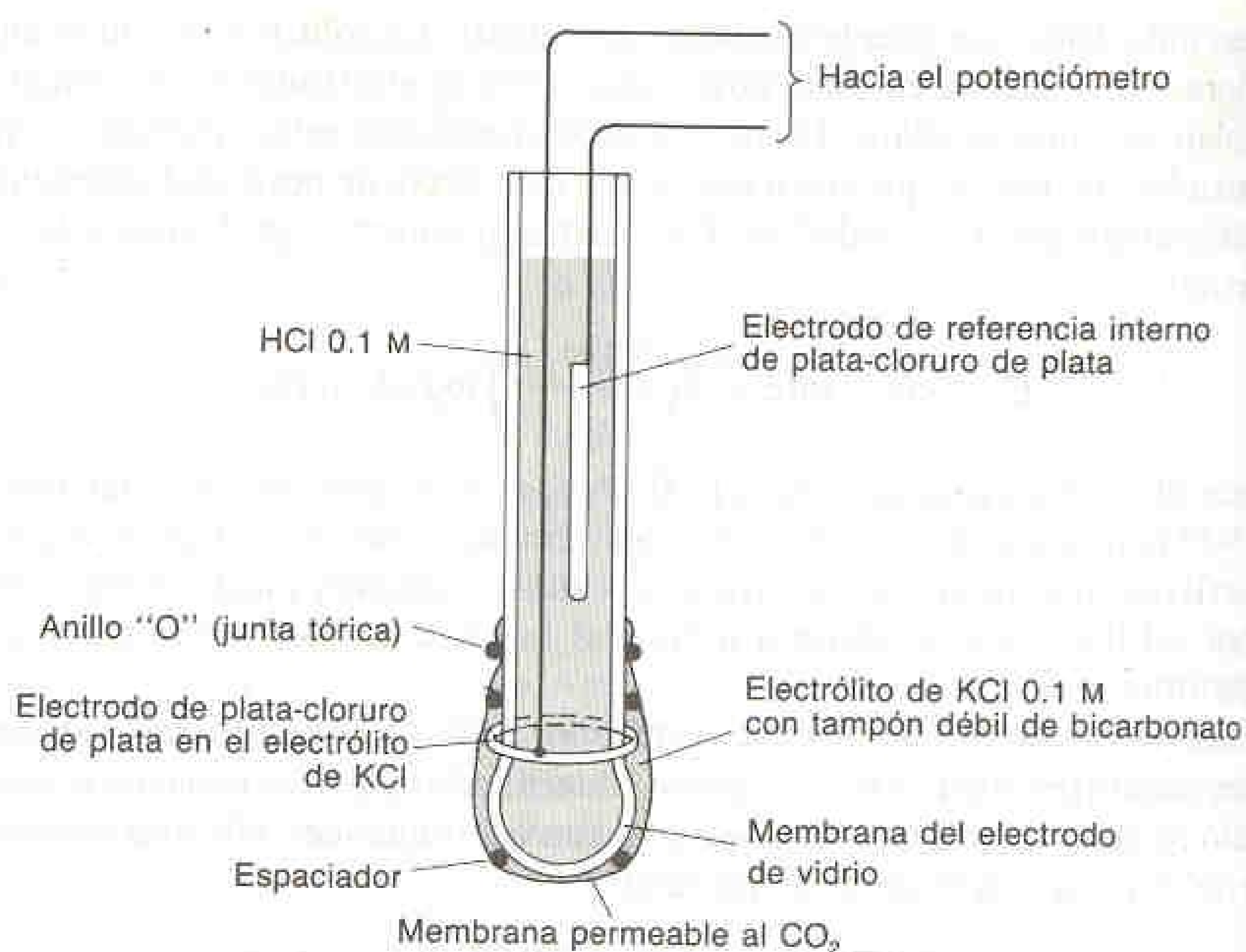


Figura 15-16
Esquema de un electrodo detector de CO_2 gaseoso.

to contenida en una membrana semipermeable de caucho, Teflón o polietileno. En la solución del electrólito se encuentra sumergido un anillo de plata-cloruro de plata como electrodo de referencia externo. Cuando el CO_2 se difunde a través de la membrana semipermeable, reduce el pH en el compartimiento del electrólito. Se mide la respuesta del electrodo de vidrio al cambio de pH. Otros gases ácidos o básicos como NH_3, SO_2, H_2S y NO_x (óxidos de nitrógeno) pueden detectarse de la misma manera. Estos electrodos pueden utilizarse para determinar gases *en fase gaseosa* o disueltos.

Los gases ácidos o bases se detectan con un electrodo de pH sumergido en un electrólito contenido en una membrana permeable a los gases.

Se han construido muchos ingeniosos electrodos compuestos que utilizan *enzimas*.† Estos dispositivos comprenden un electrodo ordinario recubierto con una enzima que cataliza la reacción del analito. El producto de la reacción es detectado por el electrodo.

Uso y Abuso de los Electrodos Selectivos de Iones

Ventajas de los electrodos selectivos de iones:

1. amplio intervalo de respuesta lineal
2. no implican técnicas destructivas
3. no son contaminantes
4. el tiempo de respuesta es corto
5. no son afectados por el color o la turbidez

Las ventajas de los electrodos selectivos de iones son numerosas. Responden de manera lineal a la mayoría de los analitos dentro de un amplio intervalo de concentraciones (de cuatro a seis órdenes de magnitud). No destruyen la muestra problema y no introducen contaminación apreciable. Su tiempo de respuesta suele ser corto (desde segundos hasta minutos), por lo que pueden utilizarse para vigilar muestras que fluyen en aplicaciones industriales o clínicas. Las soluciones fuertemente coloreadas o turbias pueden determinarse con electrodos, pero no por espectrofotometría. Por último, pueden utilizarse electrodos de diseño especial en ambientes normalmente inaccesibles, como el interior de células vivas.

Por otra parte, se requiere cuidado especial para obtener resultados confiables. La precisión de las mediciones con electrodos selectivos de iones raras veces es

† Una descripción de electrodos a base de enzimas para detectar penicilina y urea en experimentos escolares puede hallarse en T. E. Mifflin, K. M. Andriano y W. B. Robbins, *J. Chem. Ed.*, **61**, 638 (1984); y T. L. Riechel, *J. Chem. Ed.*, **61**, 640 (1984). Una revisión de electrodos compuestos interesantes con aplicaciones biológicas es la de J. D. Czaban, *Anal. Chem.*, **57**, 345A (1985). Una revisión general de los biodetectores es la de G. A. Rechnitz, *Chem. Eng. News*, Sept. 5, 1988, pág. 24.

mayor de 1%, y generalmente es menor. Los electrodos pueden contaminarse con proteínas u otras sustancias orgánicas, lo que conduce a lentitud en la respuesta y deriva en el potencial. Ciertas especies iónicas interfieren o contaminan algunos electrodos. Y algunos electrodos son frágiles o tienen duración limitada en almacenamiento.

Para obtener resultados significativos es preciso tomar muchas precauciones al preparar las muestras y los patrones. Los electrodos responden a *la actividad de iones no complejados del analito*. Por lo tanto, los ligandos potenciales deben estar ausentes o enmascararse. Puesto que suele ser necesario conocer las concentraciones y no las actividades, a menudo se utiliza una sal inerte para llevar todos los patrones y las muestras a una fuerza iónica elevada y constante. Cuando los coeficientes de actividad permanecen constantes, el potencial de electrodo indica concentraciones directamente.

Un error de potencial de 1 mV corresponde a 4% de error en la actividad de un ion monovalente. Un error de 5 mV corresponde a 22% de error en la actividad. El error relativo se *duplica* para los iones divalentes y se *triplica* para los trivalentes.

Los electrodos responden a la *actividad* de los iones no complejados. Cuando la fuerza iónica se mantiene constante, la concentración es proporcional a la actividad y el electrodo permite determinar la concentración.

Método de Adición de Patrón

Es importante que la composición de las soluciones patrón sea muy cercana a la del problema. El medio en que se encuentra el analito se llama **matriz**. Cuando la matriz es compleja o no se conoce, puede utilizarse el método de adición de patrón. En esta técnica, el electrodo se sumerge en la solución problema y se registra el potencial. Luego se añade al problema una cantidad conocida de solución patrón. El volumen agregado debe ser pequeño con el fin de no modificar apreciablemente la fuerza iónica de la muestra problema. El cambio de potencial indica cómo responde el electrodo al analito y qué cantidad de éste se encuentra en la solución de partida.

La matriz (composición de la solución) de los patrones debe ser la misma que la de las soluciones problema.

El *método de adición de patrón* se considera con mayor detalle en las Secs. 18-3 y 21-4. Un tratamiento general de dicho método puede encontrarse en el artículo de M. Bader, *J. Chem. Ed.*, 57, 703 (1980).

EJEMPLO: Adición de Patrón con un Electrodo Selectivo de Iones

Un electrodo selectivo para iones perclorato sumergido en 50.0 mL de una solución problema de perclorato da una lectura de potencial de 358.7 mV con respecto al E.C.S. Después de añadir 1.00 mL de $NaClO_4$ 0.050 M, el potencial cambia a 346.1 mV. Suponiendo que la respuesta del electrodo es nernstiana (β = 1.00), hallar la concentración de ClO_4^- en el problema.

La solución de partida contiene x moles de ClO_4^- en 0.050 0 L. Con la adición de patrón se añade (0.001 00 L)(0.050 0 M) = 5.00×10^{-5} mol de ClO_4^-. Por lo tanto, la solución final contiene $x + (5.00 \times 10^{-5})$ mol en un volumen de 0.051 0 L. Para la solución de partida, la ecuación de Nernst se escribe

$$E_1 = \text{constante} - 0.059\,16 \log [ClO_4^-]_1$$

y para la solución final

$$E_2 = \text{constante} - 0.059\,16 \log [ClO_4^-]_2$$

Se tiene E_1 = 0.358 7 V, E_2 = 0.346 1 V, $[ClO_4^-]_1 = x/0.050\,0$ y $[ClO_4^-]_2 = (x + 5.00 \times 10^{-5})/0.051\,0$. Esto permite obtener x después de sustraer una ecuación de la otra:

$$0.358\,7 = \text{constante} - 0.059\,16 \log [x/0.050\,0]$$

$$\underline{-0.346\,1 = \text{constante} - 0.059\,16 \log [(x + 5.00 \times 10^{-5})/0.051\,0]}$$

$$0.012\,6 = -0.059\,16 \log \frac{x/0.050\,0}{(x + 5.00 \times 10^{-5})/0.051\,0}$$

$$\frac{x/0.050\,0}{(x + 5.00 \times 10^{-5})/0.051\,0} = 0.612 \quad \Rightarrow \quad x = 7.51 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

De este modo, la concentración de perclorato en la solución de partida era

$$\frac{7.51 \times 10^{-5}\ \text{mol}}{0.050\,0\ \text{L}} = 1.50\ \text{mM}$$

El método de adición de patrón funciona mejor cuando la cantidad de analito agregado es aproximadamente 50 a 200% de la cantidad original del analito problema. Se obtienen resultados más exactos cuando se promedian los efectos de varias adiciones.

No deben utilizarse recipientes de vidrio para almacenar soluciones patrón de baja concentración, debido a que los iones pueden adsorberse en la superficie del vidrio. Los frascos y vasos de precipitados hechos de polietileno o materiales similares son más apropiados que el vidrio para conservar soluciones diluidas. La adición de ácido fuerte (0.1 a 1 M) a cualquier solución ayuda a minimizar la adsorción de cationes en las paredes del recipiente, debido a que el H^+ compite con los otros cationes por los sitios de intercambio iónico.

Soluciones Tampón de Iones Metálicos

Si se quisiera preparar una solución patrón de H^+ 10^{-6} M, jamás se realizaría diluyendo una solución de HCl hasta que ésta fuera 10^{-6} M. (¿Por qué?) De la misma forma, no sería adecuado preparar por ejemplo una solución patrón de Ca^{2+} 10^{-6} M diluyendo $CaCl_2$ hasta tener una concentración tan pequeña. A esta concentración, el ion Ca^{2+} podría desaparecer por adsorción en las paredes del recipiente de vidrio o por reacción con alguna impureza.

Es preferible preparar una **solución tampón de ion metálico**. Dicha solución se prepara a partir del ion metálico y un ligando apropiado. Por ejemplo, puede considerarse la reacción del Ca^{2+} con ácido nitrilotriacético (NTA) a un pH suficientemente alto para que el NTA se encuentre en su forma totalmente básica (NTA^{3-}):

$HN(CH_2CO_2H)_3^+ = H_4NTA^+$

$pK_1 = 1.1$ $pK_3 = 2.940$

$pK_2 = 1.650$ $pK_4 = 10.334$

$$Ca^{2+} + NTA^{3-} \rightleftharpoons CaNTA^- \qquad (15\text{-}29)$$

$$K_f = \frac{[CaNTA^-]}{[Ca^{2+}][NTA^{3-}]} = 10^{6.46}\ \text{en}\ KNO_3\ 0.1\ \text{M} \qquad (15\text{-}30)$$

Si se tuvieran concentraciones iguales de NTA^{3-} y $CaNTA^-$ en solución, la concentración de Ca^{2+} sería

$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaNTA^-]}{K_f[NTA^{3-}]} = 10^{-6.46}\ \text{M} \qquad (15\text{-}31)$$

EJEMPLO: Modo de Preparar una Solución Tampón de Ion Metálico

¿Qué concentración de NTA^{3-} debe añadirse a una solución de $CaNTA^-$ 1.00×10^{-2} M en KNO_3 0.1 M para tener $[Ca^{2+}] = 1.00 \times 10^{-6}$ M?

Empleando la ecuación 15-31 se puede escribir

$$[NTA^{3-}] = \frac{[CaNTA^-]}{K_f[Ca^{2+}]} = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{(10^{6.46})(1.00 \times 10^{-6})} = 3.47 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

Éstas son concentraciones prácticas de $CaNTA^-$ y NTA^{3-}.

15-7 DETECTORES QUÍMICOS DE ESTADO SÓLIDO

La tecnología que se utiliza para fabricar microcircuitos electrónicos también puede aplicarse a la fabricación de detectores o sensores químicos de estado sólido. Ya se vio aquí este tipo de detector cuando se consideró la forma en que un cristal

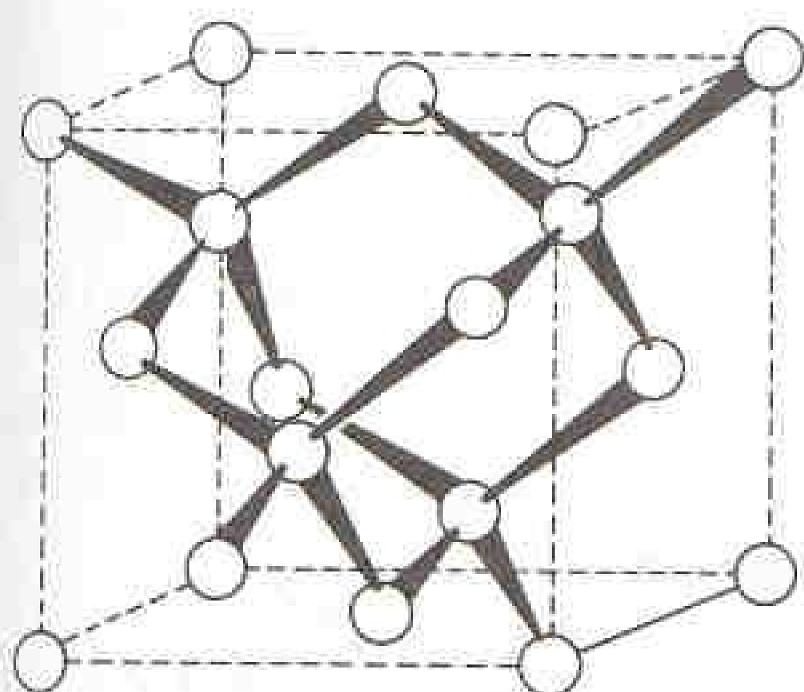


Figura 15-17
Estructura del silicio, comparable a la del diamante. Cada átomo está unido tetraédricamente a cuatro átomos vecinos, con distancia Si—Si de 132 pm.

piezoeléctrico de cuarzo recubierto de una sustancia absorbente podía utilizarse para detectar especies que se unen al absorbente (Recuadro 2-1). Los químicos analíticos experimentan con recubrimientos químicos que modifican las propiedades eléctricas de dispositivos semiconductores y los vuelven sensibles a los cambios en el entorno químico.† En esta sección se describe uno de tales dispositivos, el transistor de efecto de campo.

Semiconductores

Un **semiconductor** es un material cuya **resistividad** eléctrica‡ (10^{-4} a $10^7\ \Omega \cdot m$) es intermedia entre la de los conductores ($\sim 10^{-8}\ \Omega \cdot m$) y la de los aislantes (10^{12} a $10^{20}\ \Omega \cdot m$). Los semiconductores útiles en componentes electrónicos son sólidos cristalinos como Si (Fig. 15-17), Ge y GaAs. La característica que tienen en común es que los electrones de valencia de los materiales puros participan todos en la red de enlace sigma, sin electrones pi o de no unión (Fig. 15-18a). Cuando se introducen en la red átomos de una impureza como el fósforo, con cinco electrones de valencia, se tiene un electrón adicional a los que se requieren para los enlaces sigma. Este electrón extra es relativamente libre para desplazarse por el cristal, y se denomina **electrón de conducción** (Fig. 15-18b). Si en lugar de un átomo de silicio se tiene uno de aluminio, falta un electrón de enlace de los que se requieren para completar los enlaces sigma. Esta deficiencia se denomina **hueco** electrónico (vacante electrónica). Un electrón de un enlace vecino puede desplazarse hacia el hueco, con lo que se mueve hacia una posición contigua (Fig. 15-18c). Por lo tanto, el hueco también es un portador de carga, que se mueve a través de la red de un átomo hacia otro.

Cuando un semiconductor tiene un excedente de electrones de conducción se dice que es *tipo n*; cuando tiene un exceso de huecos, se dice que el semiconductor es *tipo p*. Un semiconductor tipo n posee tanto electrones de conducción como huecos; sin embargo, la concentración de electrones es mucho mayor que la de huecos. De la misma manera, un semiconductor tipo *p* posee un exceso de huecos.

† H. Wohltjen, *Anal. Chem.* **56**, 87A (1984); J. Janata y R. J. Huber, *Solid State Chemical Sensors* (Nueva York: Academic Press, 1985).

‡ La *resistividad*, ρ, es una medida del grado en que una sustancia impide el paso de una corriente eléctrica cuando se aplica un campo eléctrico: $J = E/\rho$, donde J es la densidad de corriente (flujo de corriente por un área transversal unitaria del material, en A/m^2) y E es el campo eléctrico (V/m). Las unidades de resistividad son $V \cdot m/A$ o bien $\Omega \cdot m$, dado que $\Omega = V/A$, donde Ω = ohm. El recíproco de la resistividad es la conductividad. La resistividad no depende de las dimensiones de la sustancia. En cambio, la resistencia R sí depende, y se relaciona con la resistividad por la ecuación $R = \rho l/A$, donde l es la longitud y A es el área transversal de la sustancia conductora.

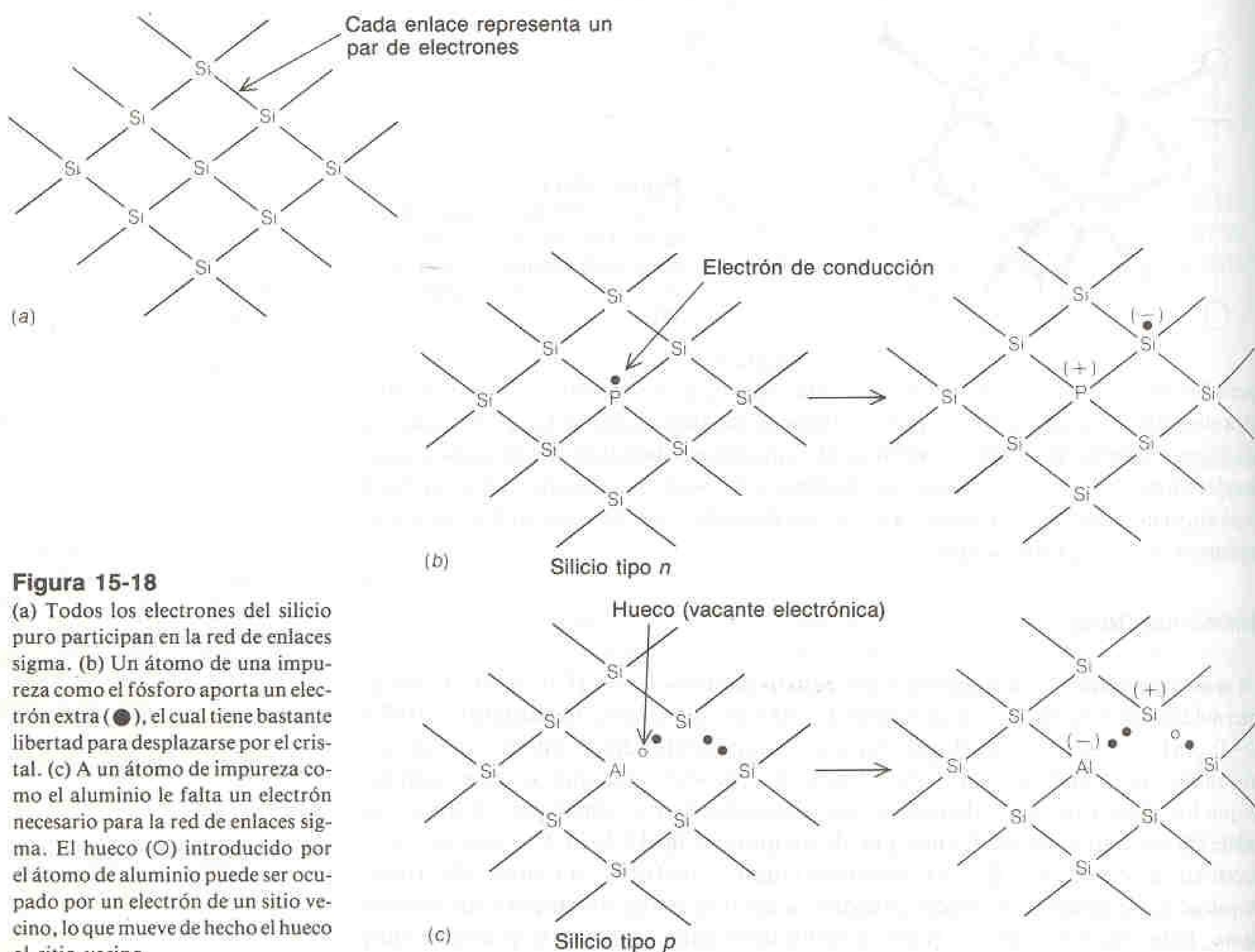


Figura 15-18
(a) Todos los electrones del silicio puro participan en la red de enlaces sigma. (b) Un átomo de una impureza como el fósforo aporta un electrón extra (●), el cual tiene bastante libertad para desplazarse por el cristal. (c) A un átomo de impureza como el aluminio le falta un electrón necesario para la red de enlaces sigma. El hueco (O) introducido por el átomo de aluminio puede ser ocupado por un electrón de un sitio vecino, lo que mueve de hecho el hueco al sitio vecino.

Se requiere energía de activación para lograr que los portadores de carga se desplacen a través del diodo. Para el Si, se requiere una polarización directa de ~0.6 V antes de que circule corriente. Para el Ge, la caída de potencial es de ~0.2 V.

Para potenciales de polarización inversa moderados no circula corriente. Si el potencial es suficientemente negativo, se produce una *disrupción* y la corriente circula en el sentido opuesto.

Un *diodo* consiste en una unión *pn*, como la que se presenta en la Fig. 15-19, formada con silicio impurificado. Cuando el Si-*n* se hace negativo con respecto al Si-*p*, los electrones circulan desde el circuito exterior hacia el Si-*n*. En la unión *pn* los electrones y huecos se combinan. A medida que los electrones pasan del Si-*p* al circuito, se producen nuevos huecos en el Si-*p*. El resultado neto es que la corriente puede circular cuando el Si-*n* se hace negativo con respecto al Si-*p*. Se dice que el diodo está *polarizado en el sentido directo*.

Cuando la polarización se aplica al diodo en sentido opuesto, los electrones del Si-*n* se retiran hacia el circuito y los huecos se retiran del Si-*p* (parte inferior de la Fig. 15-19). Esto deja una delgada *región de agotamiento* deficiente en portadores de cargas en la vecindad de la unión *pn*. La corriente deja de circular. En este caso, se dice que el diodo está *polarizado en sentido inverso*, y no conduce corriente.

Transistor de Efecto de Campo

La Fig. 15-20 es la representación esquemática de un **transistor de efecto de campo** (FET, de *field effect transistor*). El cuerpo de este dispositivo (la *base*) está hecho de Si-*p* con dos regiones incrustadas de Si-*n*, denominadas *fuente* (o cátodo) y *dren* (o ánodo). La superficie de la base está cubierta de una capa delgada del aislante SiO_2. Encima de este aislante se encuentra una capa metálica conductora

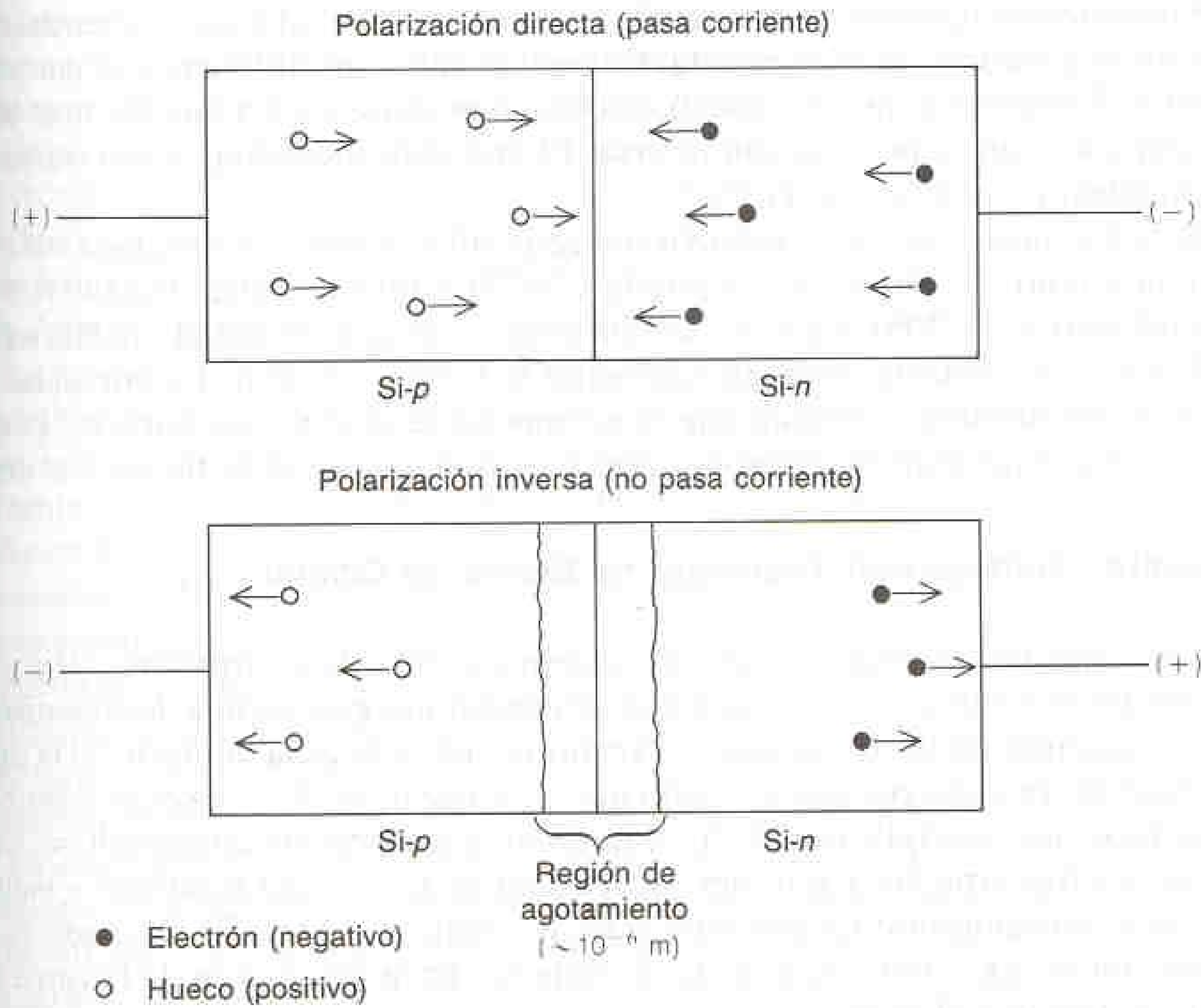


Figura 15-19
Comportamiento de una unión *pn*, el cual indica que la corriente puede circular en condiciones de polarización directa, pero no en condiciones de polarización inversa.

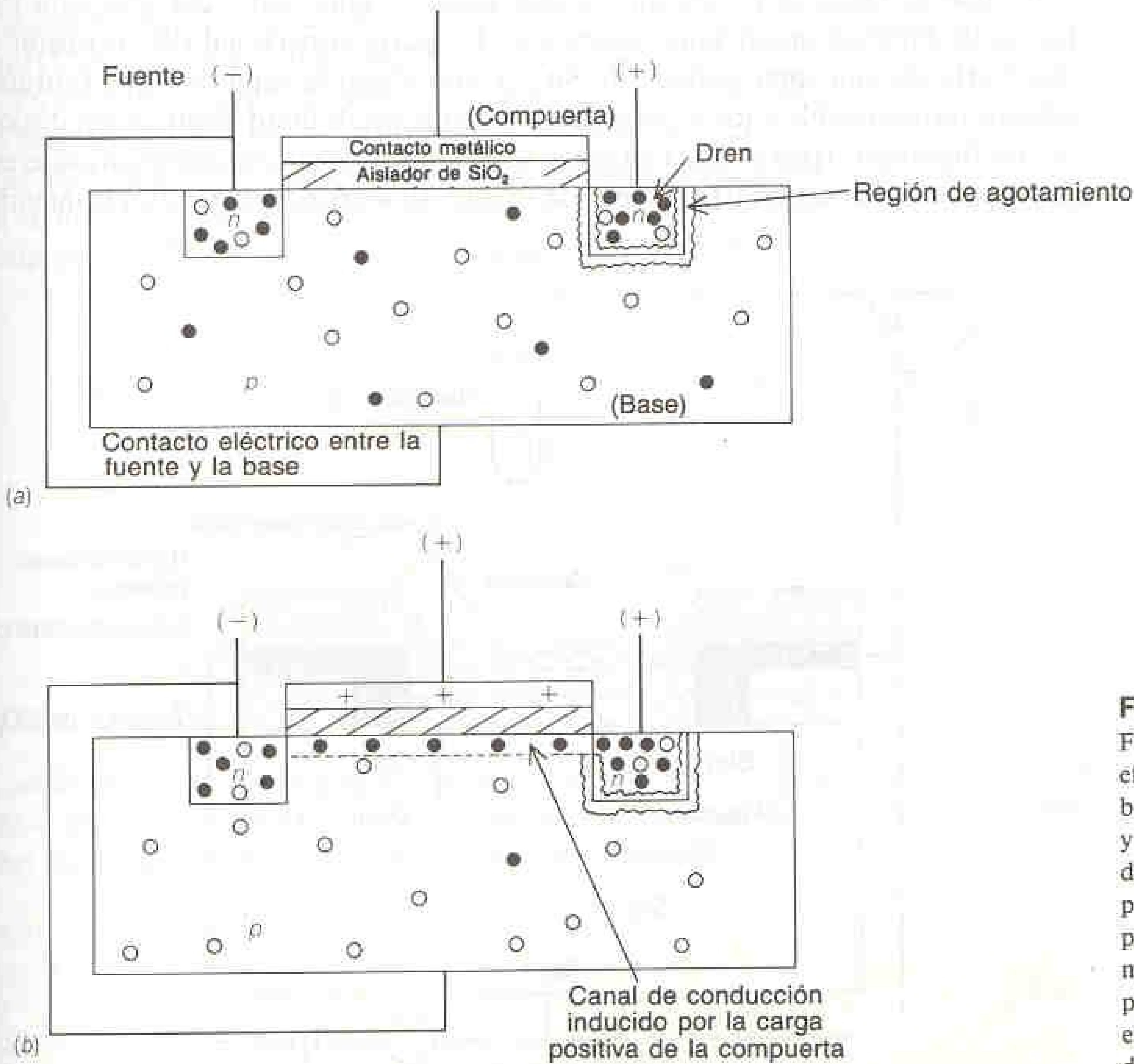


Figura 15-20
Funcionamiento de un transistor de efecto de campo (FET). (a) Distribución casi aleatoria de los huecos y electrones en la base en ausencia de potencial de compuerta. (b) Un potencial positivo en la compuerta provoca que los electrones se acumulen en un canal contiguo a la compuerta. La corriente puede circular en este canal o circuito así constituido entre la fuente y el dren.

Cuanto más positiva sea la compuerta, tanto más corriente puede circular entre la fuente y el dren.

denominada *compuerta*. La fuente y la base se mantienen al mismo potencial mediante un conductor que las conecta. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre la fuente y el dren (Fig. 15-20), circula poca corriente. La interfaz dren-base es una unión *pn* en polarización inversa. El dren está rodeado por una región de agotamiento con alta resistencia.

Si la compuerta se vuelve positiva con respecto a la base, los electrones de esta última son atraídos hacia la compuerta y se constituye un canal delgado rico en electrones (Fig. 15-20b). Ahora existe una trayectoria de conducción entre las regiones Si-*n*, y la corriente puede circular entre la fuente y el dren. La intensidad de la corriente se eleva a medida que la compuerta se vuelve más positiva. Por lo tanto, *el potencial de la compuerta regula la corriente entre la fuente y el dren.*

Detector Químico con Transistor de Efecto de Campo

La característica esencial del detector químico a base de un transistor de efecto de campo de la Fig. 15-21 es la capa quimiosensible que está encima de la compuerta. Un ejemplo simple de tal tipo de recubrimiento es la capa de AgBr. Si la capa se pone en contacto con una solución que contiene iones Ag^+, éstos se adsorben en la superficie del AgBr (Fig. 8-2), confiriendo a la superficie carga positiva. Esta carga positiva atrae los electrones procedentes de la base del transistor e induce un canal transportador de corriente entre la fuente y el dren. El resultado de la adsorción de Ag^+ sobre AgBr es un incremento en la circulación de la corriente entre la fuente y el dren.

En la Fig. 15-21 se presentan algunos detalles adicionales del transistor y una forma de efectuar mediciones eléctricas. La parte superficial del transistor está recubierta de una capa aislante de SiO_2 y una segunda capa de Si_3N_4 (nitruro de silicio), impermeable a los iones y que mejora la estabilidad eléctrica del dispositivo. La fuente eléctrica situada en la parte inferior derecha mantiene una diferencia de potencial constante entre el dren y la fuente. El amperímetro indica la intensidad

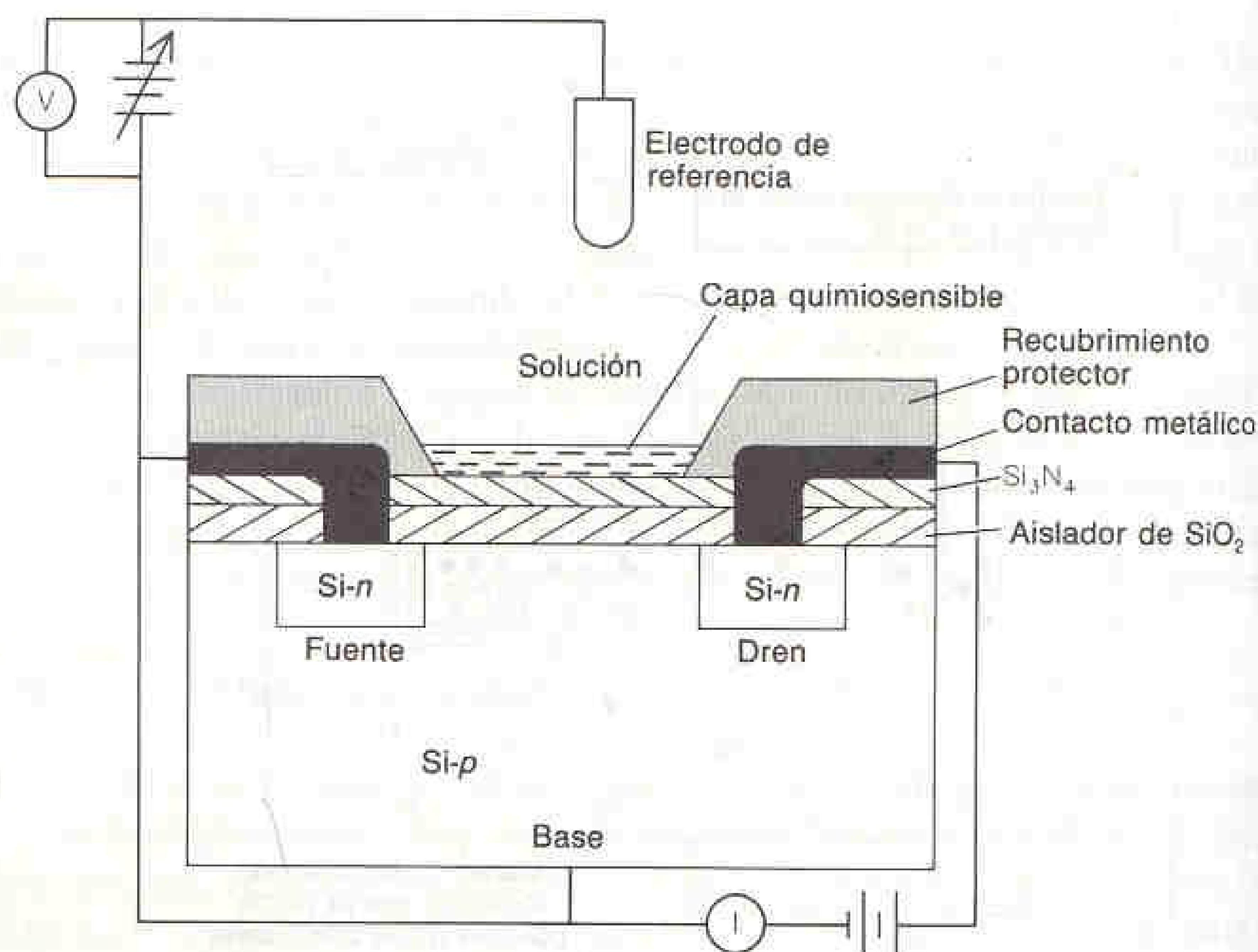


Figura 15-21
Funcionamiento de un detector químico (quimiodetector) constituido por un transistor de efecto de campo.

de la corriente que circula entre la fuente y el dren. (Ninguna corriente circula a partir de la base.) La base se mantiene al mismo potencial que la fuente, y ambas están conectadas a un electrodo de referencia (como el de plata-cloruro de plata) en contacto con la solución problema.

Supóngase que la capa sensible se encuentra expuesta a una solución y que existe una diferencia de potencial fija entre la fuente y el dren. Se observa que una corriente de digamos 100 μA circula entre la fuente y el dren. Cuando se añade Ag^+ a la solución, la compuerta se vuelve más positiva y circula más corriente. La alimentación de tensión variable, en la parte superior izquierda, puede ajustarse para que la base se vuelva más positiva hasta que el incremento en potencial cancele exactamente el incremento de potencial de la compuerta y que la intensidad de corriente que circula sea de nuevo igual a 100 μA. El incremento de potencial requerido para hacer regresar la intensidad de la corriente a su valor inicial corresponde a la respuesta del dispositivo al ion Ag^+. La Fig. 15-22 revela que el Ag^+ vuelve la compuerta más positiva y que la adsorción de Br^- la vuelve más negativa. La respuesta es cercana al valor teórico de Nernst de 59 mV por cada cambio de concentración en un orden de magnitud.

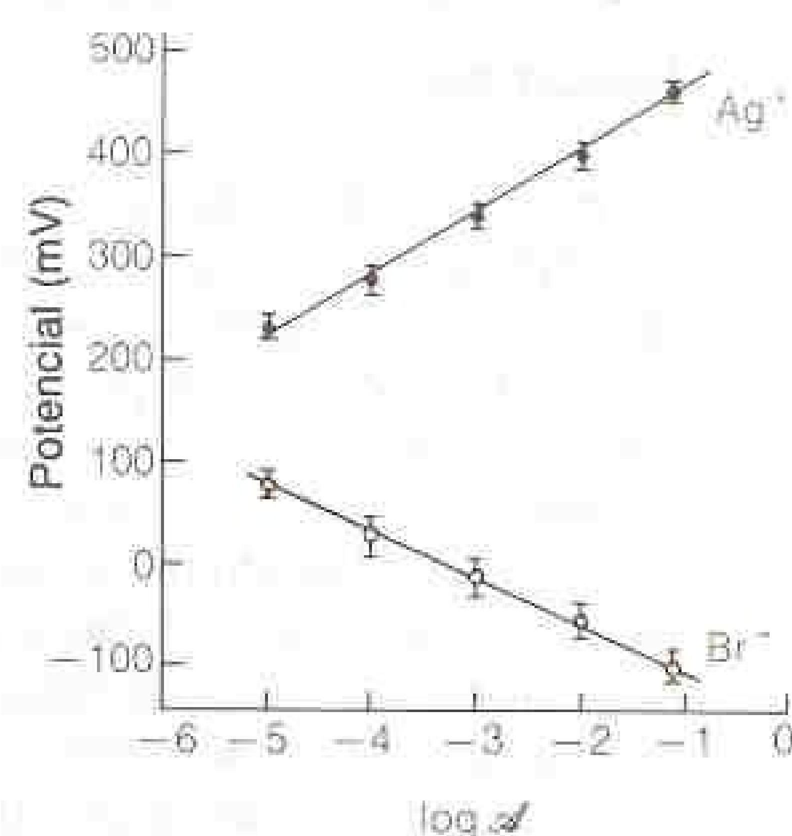
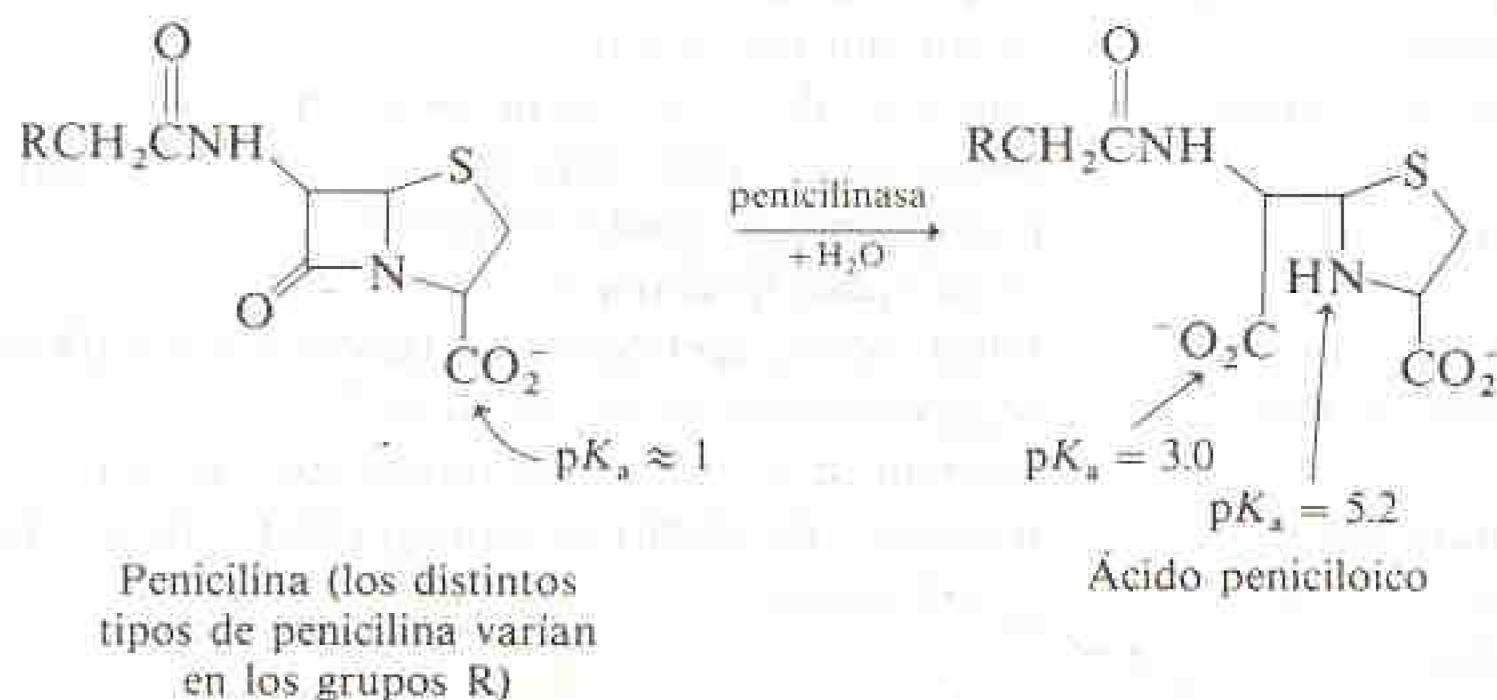


Figura 15-22
Respuesta de un transistor de efecto de campo recubierto de bromuro de plata. Los segmentos representan el intervalo de confianza al nivel del 95% de los datos obtenidos con 195 detectores hechos con diferentes semiconductores. [R. P. Buck y D. E. Hackleman, *Anal. Chem*, **49**, 2315 (1977).]

El recubrimiento de la compuerta es la clave para el tipo de respuesta química de que es capaz el transistor. Muchos de los intercambiadores de iones utilizados en los electrodos selectivos de iones pueden emplearse en transistores de efecto de campo. Una ventaja del transistor radica en que es mucho más pequeño y potencialmente más robusto que un electrodo selectivo de iones y, por lo tanto, puede utilizarse en una mayor variedad de aplicaciones. Típicamente, la superficie sensible de un transistor es de sólo 1 mm².

Curiosamente, el recubrimiento de Si_3N_4 del transistor es en sí sensible a los iones H^+, al parecer porque experimenta una reacción de intercambio iónico con H^+. En muchos sistemas ingeniosos se aprovecha la sensibilidad del FET al pH para construir dispositivos sensibles a otras especies además del H^+. Por ejemplo, el Si_3N_4 puede recubrirse con un gel de poliacrilamida que contenga penicilinasa unida covalentemente.† La penicilinasa es una enzima que hidroliza la penicilina y modifica las propiedades ácido-base de este fármaco.



Penicilina (los distintos tipos de penicilina varían en los grupos R)

Ácido peniciloico

La penicilina modificada cambia el pH en el gel, y el transistor responde a este cambio de actividad de H^+. Así, el detector de estado sólido se utiliza para determinar la concentración de penicilina en una solución.

† S. D. Caras y J. Janata, *Anal. Chem.*, **57**, 1924 (1985).

Resumen

En las mediciones potenciométricas, el electrodo indicador responde a los cambios en la actividad del analito, y el electrodo de referencia es una semicelda independiente que se caracteriza por tener un potencial de referencia constante. Los electrodos de referencia más comunes son el de calomel y el de plata-cloruro de plata. Los electrodos indicadores usuales son 1) el electrodo inerte de Pt; 2) el electrodo de plata que responde a Ag^+, a haluros y a otros iones que reaccionan con Ag^+; y 3) los electrodos selectivos de iones. Si se escribe la ecuación de Nernst en la forma $E = E_+ - E_-$, debe ser posible analizar celdas complejas, como aquéllas en que se realizan titulaciones complejométricas o por precipitación. La existencia de un potencial de unión líquida desconocido y pequeño en la interfaz entre dos soluciones de electrólitos establece una limitación fundamental en la exactitud de las mediciones potenciométricas. Para medir exactamente pequeñas diferencias de potencial, es necesario construir celdas sin unión líquida.

Los electrodos selectivos de iones, como el electrodo de vidrio para pH, responden selectivamente a una especie presente en la solución. Un gradiente de actividad de cualquier especie produce un gradiente de energía libre igual a $\Delta G = -RT\ln\mathcal{A}_1/\mathcal{A}_2$. La diferencia de potencial eléctrico que corresponde a esta diferencia de energía libre es $E = -\Delta G/nF = (RT/nF)\ln\mathcal{A}_1/\mathcal{A}_2$. La mayoría de los electrodos responden a varias especies, y su respuesta neta puede representarse mediante la ecuación $E = \text{constante} \pm \beta(0.059\ 16/n_X)\log[\mathcal{A}_X + \sum(k_{X,Y}\mathcal{A}_Y^{n_X/n_Y})]$, donde $k_{X,Y}$ es el coeficiente de selectividad para cada especie. Dependiendo de su forma de construcción, los electrodos selectivos de iones usuales pueden clasificarse como de estado sólido, de intercambiadores líquidos de iones o de tipo compuesto. Los tampones de iones metálicos son particularmente útiles para establecer y mantener constantes concentraciones iónicas bajas. El transistor de efecto de campo es un ejemplo de dispositivo de estado sólido en el que se utiliza un recubrimiento quimiosensible para modificar las propiedades eléctricas del dispositivo electrónico en respuesta a los cambios del entorno químico.

Terminología

anticuerpo (*antibody*)
antígeno (*antigen*)
conductividad (*conductivity*)
diodo (*diode*)
electrodo compuesto (*compound electrode*)
electrodo de calomel saturado (E.C.S.) (*saturated calomel electrode (S.C.E.)*)
electrodo de combinación (*combination electrode*)
electrodo de conducción (*conduction electrode*)
electrodo de plata-cloruro de plata (*silver-silver chloride electrode*)
electrodo de referencia (*reference electrode*)
electrodo de vidrio (*glass electrode*)
electrodo indicador (*indicator electrode*)
electrodo selectivo con intercambiador líquido de iones (*liquid-based ion-selective electrode*)
electrodo selectivo de estado sólido (*solid state ion-selective electrode*)
electrodo selectivo de iones (*ion-selective electrode*)
electrones de conducción (*conduction electrons*)
equilibrio de intercambio iónico (*ion-exchange equilibrium*)
error alcalino (o de sodio) (*alkaline (sodium) error*)
especie electroactiva (*electroactive species*)
hueco (vacante o deficiencia) (*hole*)
matriz (*matrix*)
método de adición de patrón (*standard addition method*)
movilidad (*mobility*)
potencial de asimetría (*asymmetry potential*)
potencial de unión líquida (*junction potential*)
potenciometría (*potentiometry*)
resistividad (*resistivity*)
selectividad, coeficiente de (*selectivity coefficient*)
semiconductor (*semiconductor*)
tampón de ion metálico (*metal ion buffer*)
transistor de efecto de campo (FET) (*field effect transistor*)

Ejercicios

15-A. Se utiliza el equipo de la Fig. 9-8 para vigilar la titulación de 100.0 mL de una solución constituida por 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 M y 50.0 mL de $TlNO_3$ 0.100 M. El reactivo titulante es NaBr 0.200 M. Suponga que el electrodo de vidrio (utilizado como *electrodo de referencia* en este experimento) indica un potencial constante de +0.200 V. El electrodo de vidrio está conectado a la entrada *positiva* del medidor de pH, y el alambre de plata lo está a la entrada negativa. Calcule el potencial de celda para

cada uno de los siguientes volúmenes de NaBr agregado y trace la curva de titulación: 1.0, 15.0, 24.0, 24.9, 25.2, 35.0, 50.0, 60.0 mL.

15-B. El equipo que se presenta en la figura puede utilizarse para vigilar una titulación con EDTA, y es el que se usó para obtener las curvas de la Fig. 13-7. La parte más importante de la celda es el depósito de Hg líquido en contacto con la solución y con un alambre de Pt. Una pequeña cantidad de HgY^{2-} agregada al analito se pone en equilibrio con una muy pequeña cantidad de Hg^{2+}:

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$$

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = 5 \times 10^{21} \qquad \text{(A)}$$

El equilibrio redox $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$ se establece rápidamente en la superficie del electrodo de Hg, de modo que la ecuación de Nernst para esta celda puede escribirse en la forma

$$E = E_+ - E_-$$

$$= \left(0.852 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{1}{[Hg^{2+}]}\right) - E_- \qquad \text{(B)}$$

donde E_- representa el potencial constante del electrodo de referencia. Sin embargo, a partir de la ecuación A, se puede escribir $[Hg^{2+}] = [HgY^{2-}]/K_f[Y^{4-}]$, lo cual puede sustituirse en la ecuación B:

$$E = 0.852 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[Y^{4-}]K_f}{[HgY^{2-}]} - E_-$$

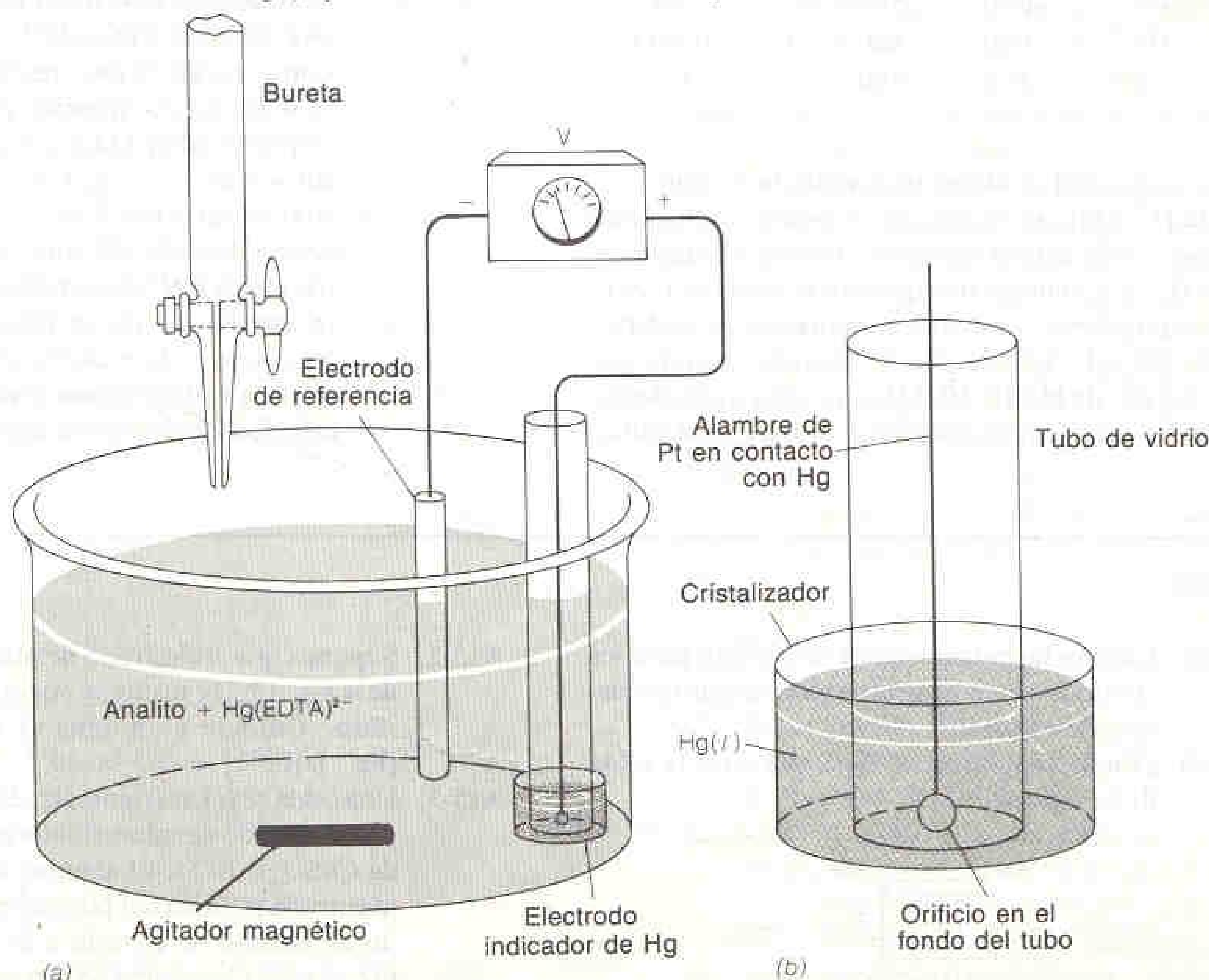
$$= 0.852 - E_- - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{K_f}{[HgY^{2-}]}$$

$$- \frac{0.059\,16}{2} \log [Y^{4-}] \qquad \text{(C)}$$

donde K_f es la constante de formación del HgY^{2-}. Por lo tanto, este equipo responde a los cambios de concentración del EDTA durante una titulación con dicho reactivo.

Suponga que 50.0 mL de $MgSO_4$ 0.010 0 M se titulan con EDTA 0.020 0 M a pH 10.0, utilizando el equipo anterior y un E.C.S. como electrodo de referencia. Suponga que el analito contiene $Hg(EDTA)^{2-}$ 1.0×10^{-4} M que se agregó al principio de la titulación. Calcule el potencial de celda para los siguientes volúmenes de EDTA agregado y grafique el potencial (en mV) en función del volumen (en mL): 0. 10.0, 20.0, 24.9, 25.0 y 26.0 mL.

15-C. Un electrodo de estado sólido selectivo para el ion fluoruro responde a F^- pero no a HF. También responde al ion OH^- a altas concentraciones cuando



(a) Montaje para una titulación potenciométrica con EDTA. (b) Detalle del electrodo de mercurio.

$[OH^-] \approx [F^-]/10$. Suponga que dicho electrodo sumergido en una solución de NaF 10^{-5} M indica un potencial de +100 mV (respecto al E.C.S.), y de +41 mV en una solución de NaF 10^{-4} M. Represente cualitativamente cómo variaría el potencial si el electrodo se sumergiera en NaF 10^{5-} M y el pH se hiciera variar de 1 a 13.

15-D. Un electrodo comercial con membrana de vidrio, selectivo para el ion sodio, tiene coeficiente de selectividad $k_{Na^+, H^+} = 36$. Cuando este electrodo se sumerge en NaCl 1.00 mM a pH 8.00, se registra un potencial de −38 mV (con respecto al E.C.S.).

(a) Sin tomar en cuenta los coeficientes de actividad y suponiendo que $\beta = 1$ en la ecuación 15-25, calcule el potencial si el electrodo estuviera sumergido en NaCl 5.00 mM a pH 8.00.

(b) ¿Qué potencial se tendría en el caso de una solución de NaCl 1.00 mM a pH 3.87?

Después de contestar esta pregunta, debe quedar claro que el pH es una variable crítica en el uso de un electrodo selectivo para el ion sodio.

16-E. Un electrodo detector de amoniaco gaseoso indicó los siguientes puntos de calibración cuando todas las soluciones contenían NaOH 1 M.

NH_3 (M)	E (mV)	NH_3 (M)	E (mV)
1.00×10^{-5}	268.0	5.00×10^{-4}	368.0
5.00×10^{-5}	310.0	1.00×10^{-3}	386.4
1.00×10^{-4}	326.8	5.00×10^{-3}	427.6

Una muestra de alimento deshidratado, con masa de 312.4 mg, se digiere por el método de Kjeldahl (Secc. 9-2) para transformar todo el nitrógeno en NH_4^+. La solución de digestión se diluye a 1.00 L, y 20.0 mL se transfieren a un matraz volumétrico de 100 mL. La alícuota de 20.0 mL se trata con 10.0 mL de NaOH 10.0 M más una cantidad suficiente de NaI para complejar el Hg que se utiliza como catalizador en la digestión, y se diluye a 100.0 mL. Luego se sumerge el electrodo detector de amoniaco y se obtiene una lectura de 339.3 mV. Calcule la composición porcentual de nitrógeno en la muestra de alimento.

15-F. Se determina indirectamente ion cianuro con un electrodo selectivo que tiene membrana de sulfuro de plata. Suponiendo que la respuesta del electrodo es nernstiana y que la fuerza iónica de todas las soluciones es la misma y constante, la respuesta del electrodo puede expresarse como sigue:

$$E = \text{constante} + 0.059\ 16 \log [Ag^+]$$

A una solución problema de cianuro se añade $Ag(CN)_2^-$, de manera que en la solución final $[Ag(CN)_2^-] = 1.0 \times 10^{-5}$ M. En presencia del ion CN^-, este ion complejo se comporta como un tampón para el ion plata:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

$$K = \beta_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{19.85}$$

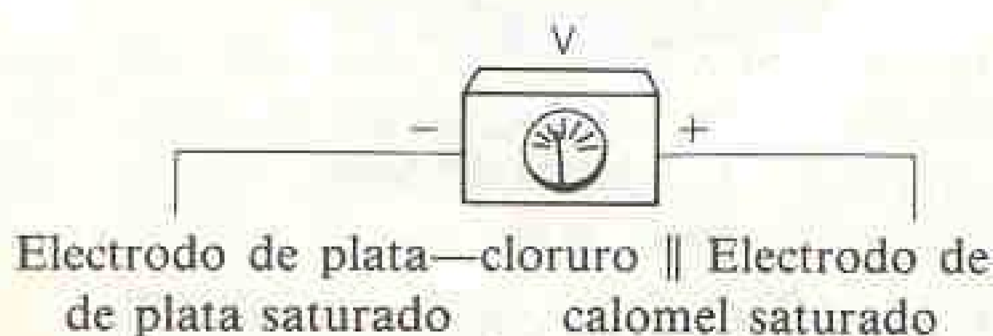
(a) Suponga que el problema contiene CN^- 8.0 × 10^{-6} M y que el potencial obtenido es de +206.3 mV. Después se efectúa una *adición de patrón* de CN^- con el fin de llevar la concentración de CN^- hasta 12.0 × 10^{-6}M. ¿Cuál será el nuevo potencial?

(b) Considere ahora un experimento real en el que 50.0 mL de una solución problema producen un potencial de 134.8 mV antes de efectuar la adición de patrón de CN^-. Después de añadir 1.00 mL de KCN 2.50 × 10^{-4} M, el potencial desciende hasta 118.6 mV. ¿Cuál es la concentración de CN^- en la muestra de 50.0 mL? Para este inciso no se conoce el valor de la constante en la ecuación de *E*. Esto significa que no puede utilizarse el valor de la constante calculado en el inciso anterior.

Problemas

A15-1. (a) Escriba las reacciones de semicelda para los electrodos de referencia de plata-cloruro de plata y de calomel.

(b) ¿Cuál es el potencial esperado para la celda de la figura?



A15-2. Suponga que el electrodo de plata-cloruro de plata de la Fig. 15-2 se sustituye por otro de calomel saturado. Calcule el potencial de celda cuando $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 2.5 \times 10^{-3}$.

A15-3. Una celda se forma sumergiendo un alambre de Cu y un electrodo de calomel saturado en una solución de $CuSO_4$ 0.10 M. El alambre de Cu se conecta a la entrada positiva del potenciómetro, y el electrodo de calomel se conecta a la entrada negativa.

(a) Escriba la semirreacción para el electrodo de cobre.

(b) Escriba la ecuación de Nernst para el electrodo de cobre.

(c) Calcule el potencial de celda.

A15-4. ¿Por qué en la Tabla 15-2 el potencial de unión líquida para HCl 0.1 M | KCl 0.1 M es de signo opuesto y más grande que para NaCl 0.1 M | KCl 0.1 M?

A15-5. ¿Qué lado de la unión líquida KNO_3 0.1 M | NaCl 0.1 M es de signo negativo?

A15-6. Describa cómo calibraría un electrodo de pH para determinar el pH sanguíneo (~ 7.5) a 37°C. Utilice los tampones patrón de la Tabla 15-3.

A15-7. Enumere las fuentes de error asociadas a la medición del pH con el electrodo de vidrio.

A15-8. Si el electrodo C de la Fig. 15-12 se sumerge en una solución de pH 11, ¿qué lectura de pH se tendrá?

A15-9. ¿Qué solución(es) tampón del National Institute of Standards and Technology se utilizaría(n) a fin de calibrar un electrodo para mediciones de pH en el intervalo de 3 a 4?

A15-10. Un electrodo selectivo de ion cianuro da una respuesta representada por la ecuación

$$E = \text{constant} - 0.059\,16 \log[CN^-]$$

Cuando el electrodo se sumerge en NaCN 1.00×10^{-3} M, su potencial es de −0.230 V.

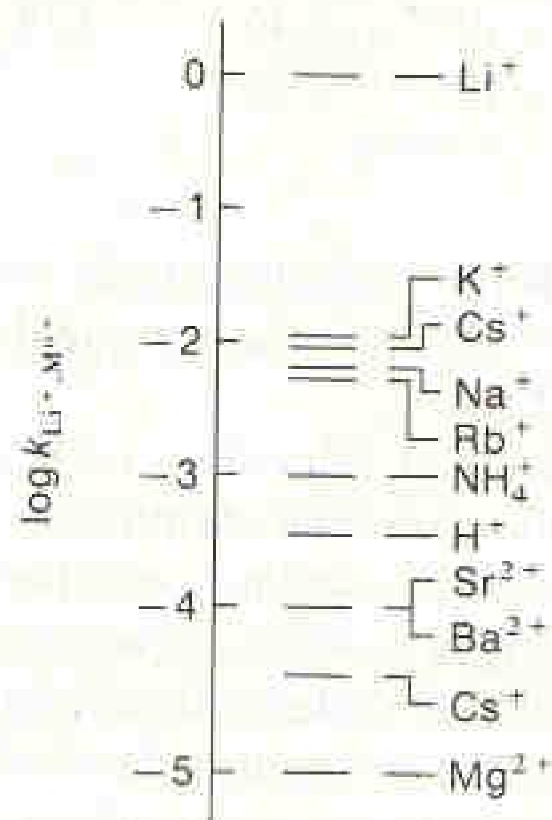
(a) Calcule el valor de la constante en la ecuación anterior.

(b) Utilice el resultado del inciso a para calcular la concentración de CN^- en una solución que tiene $E = -0.300$ V.

(c) Sin utilizar la constante calculada en el inciso a, halle la concentración de CN^- cuando $E = -0.300$ V.

A15-11. ¿Cuál será la variación del potencial (en volts) de un electrodo selectivo de Mg^{2+} cuando se extraiga de una solución de $MgCl_2$ 1.00×10^{-4} M y se coloque en otra solución de la misma sal 1.00×10^{-3} M?

A15-12. En el siguiente diagrama se indican las selectividades de un electrodo selectivo del ion litio:



(a) ¿Cuál ion metálico alcalino (grupo I) causa la mayor interferencia?

(b) Causan los iones metálicos alcalinos mayor interferencia que los iones alcalinotérreos (grupo II)?

A15-13. Una solución tampón de ion metálico se prepara con ML 0.030 0 M y L 0.020 0 M, donde ML es un complejo metal-ligando y L es el ligando libre.

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_f = 4.0 \times 10^8$$

Calcule la concentración de ion metálico libre, M, en este tampón.

15-14. Para un electrodo de plata-cloruro de plata se tienen los siguientes potenciales:

$$E^\circ = 0.222 \text{ V} \qquad E(\text{saturado con KCl}) = 0.197 \text{ V}$$

Sabiendo que para el electrodo de calomel se tiene $E^\circ = 0.268$ V, *prediga el valor de E* para el electrodo de calomel saturado de KCl. (La respuesta no es exactamente el valor de 0.241 utilizado en este texto.)

15-15. Utilice los potenciales dados a continuación para calcular la *actividad* de Cl^- en KCl 1 M.

$$E^\circ \text{ (electrodo de calomel)} = 0.268 \text{ V}$$

$$E(\text{electrodo de calomel, KCl 1 M}) = 0.280 \text{ V}$$

15-16. ¿Cuánto tiempo se necesita para que (a) un ion H^+ y (b) un ion NO_3^- se desplacen una distancia de 12.0 cm en un campo de 7.80×10^{-3} V/m?

15-17. Suponga que el electrodo externo de Ag | AgCl de la Fig. 15-8 se rellena con NaCl 0.1 M en vez de KCl saturado. El electrodo se calibra entonces a 25°C en una solución diluida de un tampón de pH 6.54 que contiene KCl 0.1 M. Luego el electrodo se sumerge en una segunda solución tampón *con el mismo pH* y a la misma temperatura, pero que contiene KCl 3.5 M. Utilice la Tabla 15-2 para evaluar cuánto cambiará el pH indicado en cada caso.

15-18. Suponga que se monta una celda hipotética ideal como en la Fig. 14-7 para determinar E° de la semirreacción $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$.

(a) Calcule la constante de equilibrio de la reacción global de celda.

(b) Si existiera un potencial de unión líquida de +2 mV (que incrementara E de 0.799 a 0.801 V), ¿en qué porcentaje aumentaría la constante de equilibrio calculada?

(c) Conteste ahora los incisos a y b utilizando un valor de $E^\circ = 0.100$ V en vez de 0.799 V para la reacción de la plata.

15-19. (a) Cuando la diferencia de pH de un lado a otro de la membrana de un electrodo de vidrio a 25°C es de 4.63 unidades de pH, ¿qué diferencia de potencial genera el gradiente de pH?

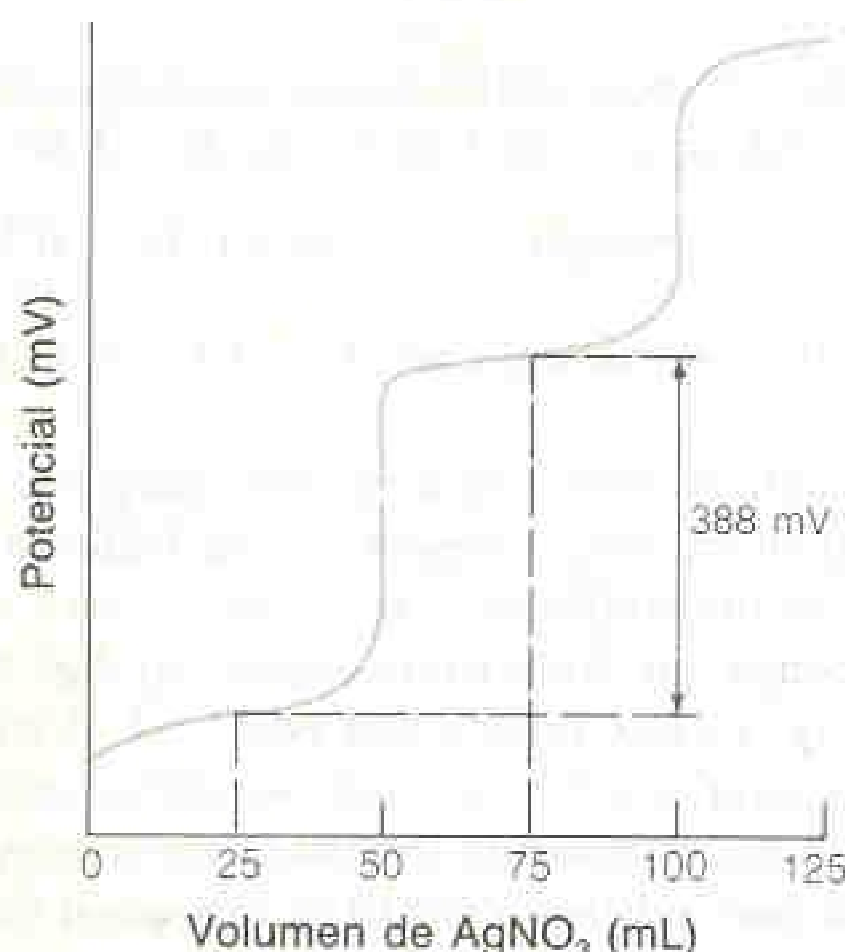
(b) ¿Qué diferencia de potencial se tendría con la misma diferencia de pH pero a 37°C?

15-20. Una solución que se prepara mezclando 25.0 mL de KI 0.200 M con 25.0 mL de NaCl 0.200 M se titula con $AgNO_3$ 0.100 M en la siguiente celda:

S.C.E. ‖ solución por titular | Ag(*s*)

Designe K_I y K_{Cl} los productos de solubilidad de AgI y AgCl, respectivamente. Las respuestas a los incisos a y b deben ser expresiones que contengan estas constantes.

(a) Calcule $[Ag^+]$ en la solución después de añadir 25.0 mL de reactivo titulante.
(b) Calcule $[Ag^+]$ en la solución después de añadir 75.0 mL de reactivo titulante.
(c) Escriba una expresión que indique cómo depende de $[Ag^+]$ el potencial de celda.
(d) La figura representa la curva de titulación. Calcule el valor numérico del cociente K_{Cl}/K_I.



15-21. Una solución que contiene 50.0 mL de EDTA 0.100 M, tamponada a pH 10.00, se titula con 50.0 mL de $Hg(ClO_4)_2$ 0.020 0 M en la siguiente celda.

Hg(*l*) | solución por titular ‖ E.C.S.

Sabiendo que el potencial de celda es +0.034 V, calcule la constante de formación del $Hg(EDTA)^{2-}$. (*Sugerencia:* Vea el Ejercicio 15-B.)

15-22. La solución por titular en la celda que sigue tiene volumen total de 50.0 mL y contiene Mg^{2+} 0.100 M así como $Zn(EDTA)^{2-}$ 1.00×10^{-5} M a pH 10.00.

Zn(*s*) | solución por titular ‖ E.C.S.

¿Qué potencial de celda se tendrá después de añadir 10.0 mL de EDTA 0.100 M? (*Sugerencia:* Vea el Ejercicio 15-B.)

15-23. Considere la celda Pt(*s*) | solución ‖ E.C.S., con potencial de +0.127 V. La solución contiene 2.00 mmol de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 1.00 mmol de $FeCl_3$, 4.00 mmol de Na_2EDTA y una buena cantidad de tampón de pH 6.78 en un volumen total de 1.00 L.

(a) Escriba la semirreacción para la semicelda izquierda.
(b) Halle el valor de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ en la solución. (Con ello se tiene el cociente de las concentraciones de los iones *no complejados.*)
(c) Determine el cociente de las constantes de formación, $K_f(FeEDTA^-)/K_f(FeEDTA^{2-})$.

15-24. He aquí una celda que va a gustarle al lector:

Electrodo ‖ solución ‖ Cu(*s*)

donde el electrodo es de plata-cloruro de plata, saturado. La solución se obtiene mezclando

25.0 mL de KCN 4.00 mM

25.0 mL de $KCu(CN)_2$ 4.00 mM

25.0 mL de ácido HA 0.400 M, con $pK_a = 9.50$

25.0 mL de solución de KOH

El potencial medido es −0.440 V. *Calcule la molaridad de la solución de KOH.* Puede suponerse que la totalidad del ion cuproso se encuentra esencialmente en la forma $Cu(CN)_2^-$. Para la semicelda derecha, la reacción es $Cu(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$ ($E° = -0.429$ V).

15-25. Para determinar la *concentración* de un analito diluido con un electrodo selectivo de iones, ¿por qué es deseable utilizar soluciones patrón con concentración alta y constante de una sal inerte?

15-26. Los datos que siguen se obtuvieron cuando un electrodo selectivo de iones Ca^{2+} se sumergió en una serie de soluciones patrón cuya fuerza iónica era constante e igual a 2.0 M.

$[Ca^{2+}]$ (M)	E (mV)	$[Ca^{2+}]$ (M)	E (mV)
3.38×10^{-5}	−74.8	3.38×10^{-2}	+10.0
3.38×10^{-4}	−46.4	3.38×10^{-1}	+37.7
3.38×10^{-3}	−18.7		

(a) Grafique los datos y halle la concentración de Ca^{2+} en una muestra que dio una lectura de −22.5 mV.
(b) Calcule el valor de β en la ecuación 15-27.

15-27. (a) Utilice el método de mínimos cuadrados (Secc. 4-4) para calcular la pendiente y la ordenada al origen (con sus respectivas desviaciones estándares) de la recta de regresión correspondiente a los puntos del Problema 15-26.
(b) Calcule la concentración (y su incertidumbre asociada) de una muestra que da una lectura de −22.5 (±0.3) mV.

15-28. El coeficiente de selectividad $k_{Li^+, Ca^{2+}}$, de un electrodo selectivo de iones litio es de 5×10^{-5}. Cuando este electrodo se sumerge en una solución de Li^+ 3.44×10^{-4} M, el potencial es −0.333 V respecto al E.C.S. ¿Qué potencial se tendría si se agregara Ca^{2+} para obtener Ca^{2+} 0.100 M?

15-29. Un electrodo selectivo de iones calcio obedece la ecuación 15-25, en la que $\beta = 0.970$ y $n_{Ca^{2+}} = 2$. Los coeficientes de selectividad para varios iones se presentan a continuación.

Ion interferente, Y	$k_{Ca^{2+},Y}$
Mg^{2+}	0.040
Ba^{2+}	0.021
Zn^{2+}	0.081
K^+	6.6×10^{-5}
Na^+	1.7×10^{-4}

En una solución que sólo contiene calcio 1.00×10^{-3} M, se obtiene una lectura de +300.0 mV. ¿Qué potencial se obtendría si la solución contuviera la misma concentración de calcio y además $[Mg^{2+}] = 1.00 \times 10^{-3}$, $[Ba^{2+}] = 1.00 \times 10^{-3}$ M, $[Zn^{2+}] = 5.00 \times 10^{-4}$ M, $[K^+] = 0.100$ M, y $[Na^+] = 0.050\,0$ M? (Para contestar esta pregunta, use concentraciones en lugar de actividades.) Suponiendo que se encuentren presentes con la *misma* concentración, ¿cuál de los iones de la tabla anterior interfiere más con el electrodo de Ca^{2+}?

15-30. En la siguiente tabla de adición de patrón se presupone que el electrodo tiene una respuesta nernstiana al analito:

Tabla de adición de patrón: Se añaden 10 mL de patrón a 100 mL de muestra. (Para evaluar la concentración de la muestra, se multiplica la concentración del patrón por Q.)

ΔE	Q	ΔE	Q	ΔE	Q
0 mV	1.00	10 mV	0.160	20 mV	0.071 6
1	0.696	11	0.145	21	0.067 1
2	0.529	12	0.133	22	0.062 9
3	0.423	13	0.121	23	0.059 1
4	0.351	14	0.112	24	0.055 6
5	0.297	15	0.103 0	25	0.052 3
6	0.257	16	0.095 2	26	0.049 4
7	0.225	17	0.088 4	27	0.046 6
8	0.199	18	0.082 2	28	0.044 0
9	0.178	19	0.076 7	29	0.041 6

FUENTE: *Orion Research Analytical Methods Guide* (Cambridge, Mass.: Orion Research, Inc., 1975), pág. 5.

Como ejemplo, supóngase que el ion cloruro se determina con un electrodo selectivo de iones y un electrodo de referencia. Los electrodos se colocan en 100.0 mL de la muestra problema y la lectura obtenida es de 228.0 mV. Luego se añaden 10.0 mL de una solución patrón de Cl^- cuya concentración es de 100.0 ppm, y se obtiene una nueva lectura de 210.0 mV. Puesto que $|\Delta E| = 18.0$ mV, en la tabla anterior se tiene $Q = 0.082\,2$. Por lo tanto, la concentración inicial de Cl^- es (0.082 2)(100 ppm) = 8.22 ppm.

(a) ¿A qué molaridad de Cl^- corresponden 8.22 ppm? Suponga que la densidad de la solución problema es de 1.00 g/mL.

(b) Utilice la concentración inicial de 8.22 ppm y el potencial inicial de 228.0 mV para demostrar que el segundo valor de potencial debe ser de 210.0 mV si el electrodo obedece a la ecuación

$$E = \text{constante} - 0.059\,16 \log [Cl^-]$$

(c) ¿Cómo se modificaría la tabla anterior para utilizarla con Ca^{2+} en lugar de Cl?

15-31. *Deduzca* 0.696 como segundo valor de Q en la tabla de adición de patrón del Problema 15-30.

15-32. Un electrodo selectivo del ion Ca^{2+} se calibra con soluciones tampón de ion metálico cuya fuerza iónica se fija en 0.50 M. Utilice las lecturas que siguen obtenidas con el electrodo para plantear una ecuación que describa la respuesta del electrodo a Ca^{2+} y a Mg^{2+}.

$[Ca^{2+}]$ (M)	$[Mg^{2+}]$ (M)	mV
1.00×10^{-6}	0	−52.6
2.43×10^{-4}	0	+16.1
1.00×10^{-6}	3.68×10^{-3}	−38.0

15-33. Un electrodo selectivo del catión M^{2+} obedece la ecuación

$$E = \text{constante} + \frac{0.056\,8 \text{ V}}{2} \log \{[M^{2+}] + 0.001\,3\,[Na^+]^2\}$$

Cuando el electrodo se sumerge en 10.0 mL de una solución problema que contiene M^{2+} en $NaNO_3$ 0.200 M, la lectura es de −163.3 mV (con respecto al E.C.S.). Cuando a la solución problema se añade 1.00 mL de M^{2+} 1.07×10^{-3} M (en $NaNO_3$ 0.200 M), la lectura se incrementa hasta −158.8 mV. Halle la concentración de M^{2+} en la solución problema de partida.

15-34. Una solución tampón de ion plomo se prepara mezclando 0.100 mmol de $Pb(NO_3)_2$ con 2.00 mmol de $Na_2C_2O_4$ en un volumen de 10.0 mL.

(a) Conociendo el equilibrio que sigue, halle la concentración de Pb^{2+} libre en esta solución.

$$Pb^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pb(C_2O_4)_2^{2-}$$

$$K = \beta_2 = 10^{6.54}$$

(b) ¿Cuántos mmol de $Na_2C_2O_4$ deben utilizarse para que $[Pb^{2+}] = 1.00 \times 10^{-7}$ M?

15-35. Una solución tampón de ion magnesio se prepara mezclando 10.0 mL de $MgSO_4$ 1.00 mM, 10.0 mL de EDTA 1.3 mM y 5.00 mL de tampón de pH 10.00. ¿Cuál es la concentración de ion metálico libre en esta solución? Conteste la misma pregunta para el caso en que se emplea $MnSO_4$ en lugar de $MgSO_4$.

15-36. En este problema se toman en cuenta las actividades. El ácido cítrico es un ácido triprótico (H_3A) cuyo anión (A^{3-}) forma complejos estables con numerosos iones metálicos.

(a) Un electrodo selectivo de ion calcio produce una curva de calibración similar a la Fig. B-2 del Apéndice B. La pendiente de la recta es de 29.58 mV. Cuando el electrodo se sumerge en una solución en la que $\mathcal{A}_{Ca^{2+}} = 1.00 \times 10^{-3}$, la lectura es de +2.06 mV. Cuando el electrodo se sumerge en la solución que se describe en el inciso b de este problema, la lectura es de −25.90 mV. Calcule la actividad de Ca^{2+} en la solución del inciso b.

(b) En las condiciones de este problema, el Ca^{2+} forma un complejo 1:1 con el ion citrato.

$$Ca^{2+} + A^{3-} \xrightleftharpoons{K_f} CaA^-$$

Se prepara una solución mezclanddo volúmenes iguales de las siguientes soluciones 1 y 2.

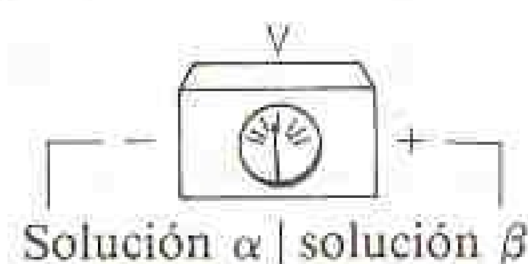
Solución 1: $[Ca^{2+}] = 1.00 \times 10^{-3}$ M, pH = 8.00, μ = 0.10 M

Solución 2: $[\text{citrato}]_{\text{total}} = 1.00 \times 10^{-3}$ M, pH = 8.00, μ = 0.10 M

La actividad del ion calcio en la solución resultante se ha determinado en el inciso a de este problema. Calcule la constante de formación, K_f, del CaA^-. Para efectuar este cálculo, puede suponer que el tamaño de la molécula de CaA^- es de 500 pm. A pH 8.00 y con μ 0.10 M, la fracción de citrato libre en la forma A^{3-} es igual a 0.998.

15-37. Explique cómo es posible utilizar la celda Ag(*s*) | AgCl(*s*) | HCl 0.1 M | KCl 0.1 M | AgCl(*s*) | Ag(*s*) para determinar el potencial de la unión líquida HCl 0.1 M | KCl 0.1 M.

15-38. El potencial de unión líquida E_j entre las soluciones α y β puede estimarse mediante la ecuación de Henderson:

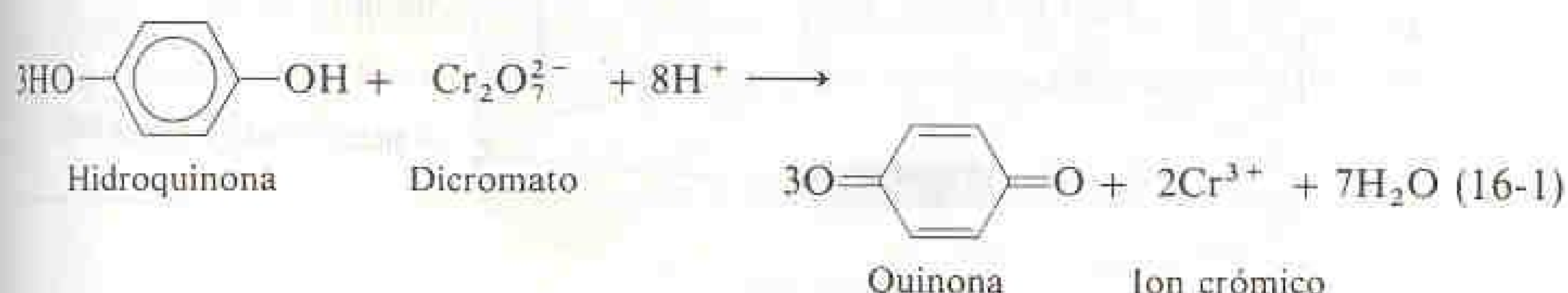


$$E_j \approx \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i| u_i [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i C_i(\alpha)}{\sum_i |z_i| u_i C_i(\beta)}$$

donde z_i es la carga de la especie i, u_i es la *movilidad* de la especie i (Tabla 15-1), $C_i(\alpha)$ es la concentración de la especie i en la fase α, y $C_i(\beta)$ es la concentración en la fase β. (Una de las aproximaciones en esta ecuación es que no se consideran los coeficientes de actividad.) Calcule el potencial de unión entre las siguientes fases a 25°C: (a) HCl 0.1 M | KCl 0.1 M; (b) HCl 0.1 M | KCl 3.5 M. Compare sus resultados con los valores de la Tabla 15-2.

16 Titulaciones Redox

Una titulación redox se basa en una reacción de oxidorreducción entre el analito y el titulante. Por ejemplo, la hidroquinona puede determinarse por titulación con una solución patrón de dicromato:



La constante de equilibrio de la reacción de titulación es fácil de calcular a partir del potencial estándar de reducción de $E° = 0.66$ V:

$$K = 10^{nE°/0.059\,16} = 10^{6(0.66)/0.059\,16} = 10^{67} \quad (16\text{-}2)$$

La relación entre $E°$ y la constante de equilibrio es:

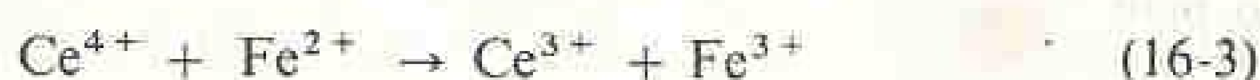
$K = 10^{nE°/0.059\,16}$ a 25°C.

En la práctica, la reacción es demasiado lenta para ser útil con fines de titulación a temperatura ambiente, pero ocurre con suficiente rapidez a una temperatura de 40 a 60°C para hacer de la titulación redox un método analítico satisfactorio. El valor enorme de la constante de equilibrio (típico de muchas reacciones redox) asegura que la reacción sea "cuantitativa" (esto es, completa). El punto final se detecta con difenilamina como *indicador redox*, cuyo color cambia de incoloro a violeta cuando termina la reacción de titulación.

En este capítulo se examina primero la teoría de las titulaciones redox y luego se consideran aspectos prácticos de algunos reactivos comunes. La teoría es necesaria para entender cómo funcionan los indicadores redox así como los métodos de detección potenciométrica.

16-1 FORMA DE UNA CURVA DE TITULACIÓN REDOX

Considérese la titulación de Fe^{2+} con Ce^{4+} patrón, cuyo desarrollo puede seguirse potenciométricamente como se muestra en la Fig. 16-1. La reacción de titulación es



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+} \quad (16\text{-}3)$$

Ion cérico — Ion ferroso — Ion cerioso — Ion férrico

La *reacción de titulación* es

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$.

Es cuantitativa después de cada adición de reactivo titulante.

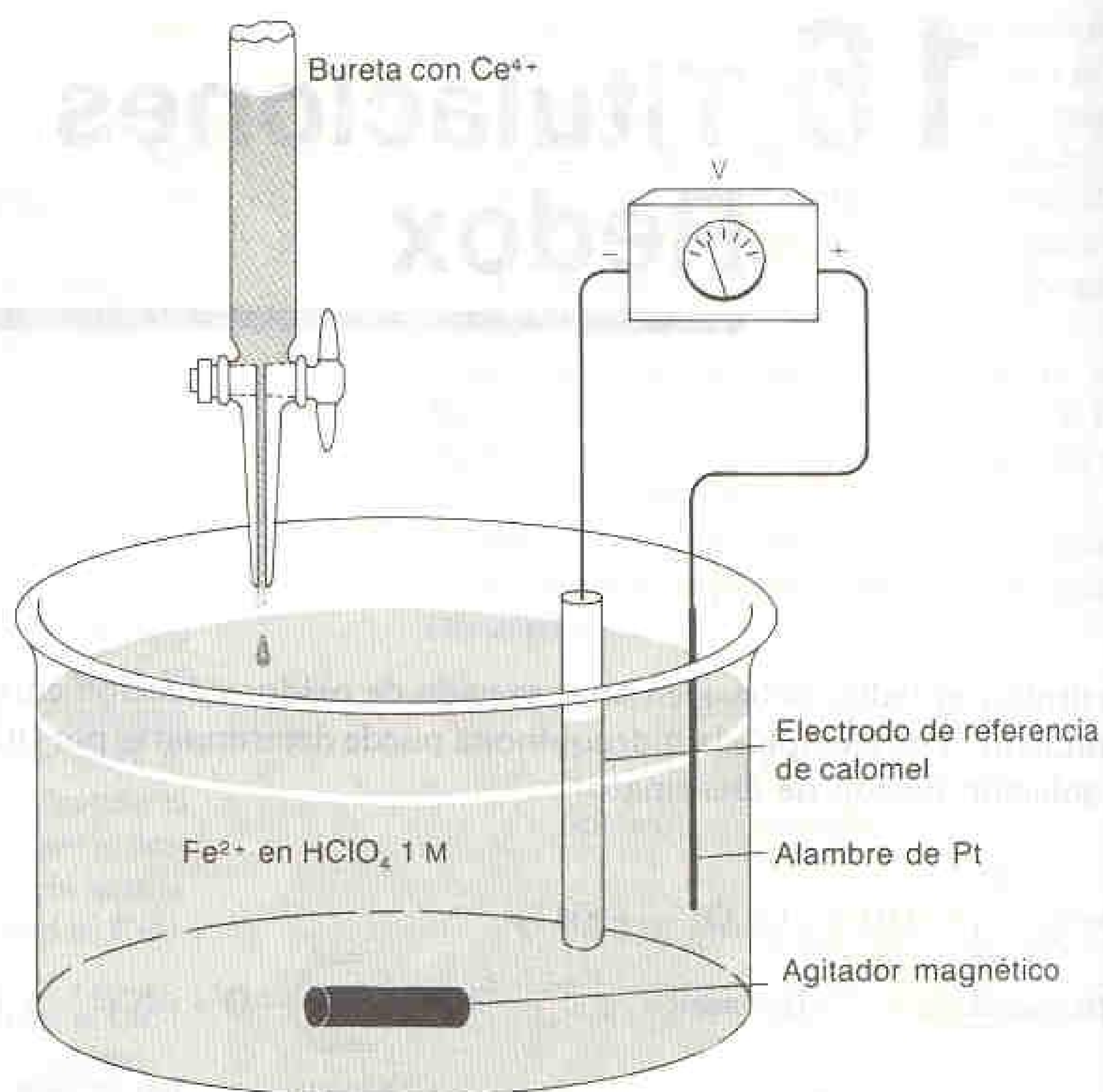


Figura 16-1
Montaje para la titulación potenciométrica de Fe^{2+} con Ce^{4+}.

para la cual $K \approx 10^{17}$ en $HClO_4$ 1 M. Cada mol de ion cérico oxida un mol de ion ferroso con rapidez y de manera cuantitativa. Por lo tanto, la reacción de titulación produce una mezcla de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} y Fe^{3+} en el vaso de precipitados de la Fig. 16-1.

Para seguir el desarrollo de la reacción, se sumerge un par de electrodos en la mezcla. En el *electrodo de referencia de calomel* la reacción es

$$2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \quad (16\text{-}4)$$

En el *electrodo indicador de Pt* ocurren dos reacciones que alcanzan el equilibrio:

Estos equilibrios redox se establecen en el electrodo de Pt.

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0.767\ V \quad (16\text{-}5)$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E° = 1.70\ V \quad (16\text{-}6)$$

Los potenciales mencionados aquí son los potenciales formales, válidos en $HClO_4$ 1 M.

La reacción de celda puede describirse en una cualquiera de las dos siguientes formas:

La reacción de titulación es cuantitativa. La extensión en que ocurren las reacciones de celda es despreciable. El circuito potenciométrico sirve para *medir* las concentraciones de las especies en solución pero no las *modifica*.

$$2Fe^{3+} + 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Hg_2Cl_2(s) \quad (16\text{-}7)$$

o bien

$$2Ce^{4+} + 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Hg_2Cl_2(s) \quad (16\text{-}8)$$

Las reacciones de celda no equivalen a la reacción de titulación (16-3). El potenciómetro es insensible a la forma en que aparecieron en el vaso de precipitados los

iones Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} y Fe^{2+}. Lo que sí detecta es la intensidad con que fluyen los electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través del medidor. Cuando la solución ha alcanzado el equilibrio, el potencial que impulsa las Reacciones 16-7 y 16-8 debe ser el mismo. **El potencial de celda puede describirse mediante cualquiera de las Reacciones 16-7 o 16-8, o ambas, según convenga.**

Reiterando lo dicho, la descripción física de la titulación es la siguiente: Con la bureta se añade Ce^{4+} para producir una mezcla de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} y Fe^{2+} en el vaso de precipitados. Puesto que la constante de equilibrio de la Reacción 16-3 es muy grande, la reacción de titulación es "cuantitativa" después de cada adición de Ce^{4+}. El potenciómetro mide la diferencia de potencial que impulsa los electrones para que circulen a través del medidor, partiendo del electrodo de referencia y haciendo que salgan por el electrodo de Pt. Esto es, **el circuito permite medir el potencial para la reducción de Fe^{3+} o de Ce^{4+} en la superficie del electrodo de Pt mediante electrones procedentes del par Hg | Hg_2Cl_2 del electrodo de referencia.** Por otra parte, la reacción de titulación es una oxidación de Fe^{2+} y una reducción de Ce^{4+}. La reacción de titulación produce cierta mezcla de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} y Fe^{2+}. El circuito permite medir el potencial para la reducción de Ce^{4+} y Fe^{3+}. **La reacción de titulación es cuantitativa. La reacción de celda es despreciable. La celda se utiliza para medir actividades, no para modificarlas.**

Ahora se emprenderá el cálculo del cambio en el potencial de celda durante la titulación de Fe^{2+} con Ce^{4+}. La curva de titulación presenta tres regiones:

Región 1: Antes del Punto de Equivalencia

Cada vez que se agrega una alícuota de Ce^{4+}, la reacción de titulación (16-3) ocurre de manera cuantitativa, por lo que se consume el Ce^{4+} y se produce igual cantidad de moles de Ce^{3+} y Fe^{3+}. Antes del punto de equivalencia, el exceso de Fe^{2+} que no ha reaccionado permanece en la solución. Por lo tanto, es posible conocer las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} sin efectuar cálculos complicados. Por otra parte, no se puede hallar la concentración de Ce^{4+} sin resolver un pequeño problema de equilibrio. Puesto que se conoce tanto la cantidad de Fe^{2+} como la de Fe^{3+}, es *conveniente* calcular el potencial de celda empleando la Reacción 16-5 en vez de la Reacción 16-6.

Cualquiera de las ecuaciones 16-5 o 16-6 puede utilizarse para describir en cualquier momento el potencial de celda. Sin embargo, puesto que se conocen las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+}, es preferible en este caso utilizar la ecuación 16-5.

$$E = E_+ - E_- \tag{15-5}$$

$$E = \left(0.767 - 0.059\ 16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - (0.241) \tag{16-9}$$

Potencial formal para la reducción de Fe^{3+} en $HClO^4$ 1 M — Potencial del electrodo de calomel saturado

$$E = +0.526 - 0.059\ 16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \tag{16-10}$$

E_+ es el potencial de la semicelda conectada a la entrada positiva del potenciómetro. E_- se refiere a la semicelda conectada a la entrada negativa.

Antes del punto de equivalencia hay un punto que merece atención. Cuando el volumen de titulante es igual a la mitad del que se requiere para alcanzar el punto de equivalencia ($V = \frac{1}{2} V_e$), las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} son igua-

Para la Reacción 16-5, $E_+ = E°(Fe^{3+} \mid Fe^{2+})$ cuando $V = \frac{1}{2}V_e$.

les. En este caso el término logarítmico de la ecuación 16-9 es cero, y para el par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ se tiene $E_+ = E°$. *Este punto es análogo a aquél en el cual* pH = pK_a *cuando* $V = \frac{1}{2}V_e$ *en una titulación ácido-base.*

Región 2: En el Punto de Equivalencia

Se ha agregado la cantidad exacta de Ce^{4+} necesaria para reaccionar con la totalidad del Fe^{2+}. Virtualmente todo el cerio se encuentra en la forma Ce^{3+}, y todo el hierro en la forma Fe^{3+}. En el equilibrio se encuentran presentes cantidades diminutas de Ce^{4+} y Fe^{2+}. A partir de la estequiometría de la Reacción 16-3, puede decirse que

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \quad (16\text{-}11)$$

y

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \quad (16\text{-}12)$$

Para entender por qué son válidas las ecuaciones 16-11 y 16-12, el lector puede imaginar que *todo* el cerio y el hierro fueron convertidos en Ce^{3+} y Fe^{3+}. Puesto que la titulación se encuentra en el punto de equivalencia, $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$. Ahora se deja que la Reacción 16-3 llegue al equilibrio:

$$Fe^{3+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ce^{4+} \qquad \text{(inversa de la Reacción 16-3)}$$

Si una pequeña cantidad de Fe^{3+} se reconvierte en Fe^{2+}, debe producirse un número igual de moles de Ce^{4+}. Por lo tanto, $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$.

En cualquier momento, las Reacciones 16-5 y 16-6 están *ambas* en equilibrio en el cátodo. En el punto de equivalencia, es *conveniente* utilizar ambas reacciones para describir el potencial de celda. Para estas reacciones, las ecuaciones de Nernst son respectivamente

En el punto de equivalencia, conviene utilizar tanto la ecuación 16-5 como la 16-6 para calcular el potencial de celda. Es esencialmente un asunto de conveniencia algebraica.

$$E_+ = 0.767 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (16\text{-}13)$$

$$E_+ = 1.70 - 0.059\,16 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \quad (16\text{-}14)$$

La situación en este punto es como sigue: Cada una de las ecuaciones anteriores es el enunciado de una verdad algebraica. Sin embargo, ninguna de las dos por separado permite hallar E_+, debido a que no conocemos exactamente las pequeñas concentraciones de Fe^{2+} y Ce^{4+} presentes. Es posible resolver las cuatro ecuaciones simultáneas, 16-11 a 16-14, *sumando* primero las ecuaciones 16-13 y 16-14. Esto es estrictamente un manejo algebraico cuya lógica y bondad serán evidentes pronto.

Sumando las ecuaciones 16-13 y 16-14 se tiene

$$2E_+ = 0.767 + 1.70 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - 0.059\,16 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$\log a + \log b = \log ab.$

$$2E_+ = 2.46_7 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]} \quad (16\text{-}15)$$

Sin embargo, como en el punto de equivalencia se tiene $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ y $[Ce^{4+}] = [Ce^{2+}]$, el cociente de concentraciones en el término logarítmico es igual a la unidad. Su logaritmo es nulo. Por lo tanto,

$$2E_+ = 2.46_7 \text{ V}$$

$$E_+ = 1.23 \text{ V} \tag{16-16}$$

y el potencial de celda es

$$E = E_+ - E(\text{calomel})$$

$$= 1.23 - 0.241 = 0.99 \text{ V} \tag{16-17}$$

En esta titulación en particular, el potencial en el punto de equivalencia es independiente de las concentraciones y los volúmenes de los reactivos.

Región 3: Después del Punto de Equivalencia

Ahora virtualmente todo el hierro se encuentra en la forma Fe^{3+}. La cantidad en moles de Ce^{3+} es igual a la de Fe^{3+}. También existe un exceso conocido de Ce^{4+} sin reaccionar. Puesto que se conoce tanto $[Ce^{3+}]$ como $[Ce^{4+}]$, es *conveniente* utilizar la ecuación 16-6 para describir la reacción catódica.

Después del punto de equivalencia, conviene utilizar la ecuación 16-6, puesto que pueden calcularse fácilmente las concentraciones de Ce^{3+} y Ce^{4+}. No conviene utilizar la ecuación 16-5, debido a que no se conoce la concentración de Fe^{2+} que se "consumió".

$$E = E_+ - E(\text{calomel})$$

$$= \left(1.70 - 0.059\,16 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right) - (0.241) \tag{16-18}$$

En el punto particular en que $V = 2V_e$, $[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$ y $E_+ = E°(Ce^{4+} \mid Ce^{3+}) = 1.70$ V.

De manera aproximada, el potencial de celda está bastante nivelado antes y después del punto de equivalencia y sufre un rápido incremento en la vecindad de este último. Antes del punto de equivalencia, el potencial se encuentra aproximadamente en el intervalo $E_+ \approx E°(Fe^{3+} \mid Fe^{2+})$ o bien $E = E_+ - E(\text{calomel}) \approx E°(Fe^{3+} \mid Fe^{2+}) - 0.241$ V. Después del punto de equivalencia, el potencial se nivela progresivamente de forma tal que $E_+ \approx E°(Ce^{4+} \mid Ce^{3+})$ y $E \approx E°(Ce^{4+} \mid Ce^{3+}) - 0.241$ V.

Como primera aproximación, en una titulación redox el potencial (con respecto al E.C.S.) varía entre los potenciales redox de los dos pares implicados en la reacción de titulación.

EJEMPLO: Titulación Redox Potenciométrica

Supóngase que se utiliza la celda de la Fig. 16-1 para titular 100.0 mL de Fe^{2+} 0.050 0 M con Ce^{4+} 0.100 M. El punto de equivalencia se tiene cuando $V_{Ce^{4+}} = 50.0$ mL, dado que el Ce^{4+} es dos veces más concentrado que el Fe^{2+}. Calcular el potencial de celda en los siguientes puntos: 36.0, 50.0, 63.0 mL.

36.0 mL: Esto corresponde a 36.0/50.0 del volumen equivalente. Por lo tanto, 36.0/50.0 del hierro se encuentran en la forma Fe^{3+} y 14.0/50.0 en la forma Fe^{2+}. Sustituyendo el valor $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 14.0/36.0$ en la ecuación 16-10, se obtiene un potencial de celda igual a 0.550 V.

50.0 mL: Es el punto de equivalencia. La ecuación 16-17 indica que $V_e = 0.99$ V, cualesquiera que sean las concentraciones del analito y el titulante en esta titulación particular. Para numerosas titulaciones, el potencial en el punto de equivalencia es invariable, aunque como se verá en la siguiente sección esto no siempre es cierto.

63.0 mL: Los primeros 50.0 mL de cerio han sido transformados en Ce^{3+}. Puesto que se han agregado 13.0 mL de Ce^{4+} en exceso, el valor del cociente $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ en la ecuación 16-18 es igual a 50.0/13.0, y el potencial de celda es 1.424 V.

La curva de titulación teórica que corresponde a la Reacción 16-3 se presenta en la Fig. 16-2. Como en todos los tipos de titulaciones examinados antes, el punto final se caracteriza por un incremento escarpado de la curva. Debido a que ambas sustancias reaccionantes son reactivos redox que intercambian un solo electrón, la curva es simétrica en la proximidad del punto de equivalencia. Como se verá en la siguiente sección, no se observa lo mismo cuando la estequiometría de las sustancias reaccionantes no es 1:1. Cuando $V_{Ce^{4+}} = \frac{1}{2} V_e$, el valor calculado de E_+ es el potencial formal del par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$, puesto que el cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ en la ecuación 16-9 es igual a la unidad en este punto. El potencial calculado en cualquier punto de esta titulación sólo depende del valor del *cociente* de las cantidades de los reactivos; sus *concentraciones* no aparecen en ningún cálculo de este ejemplo. Por lo tanto, se espera que la forma de la curva de la Fig. 16-2 no dependa

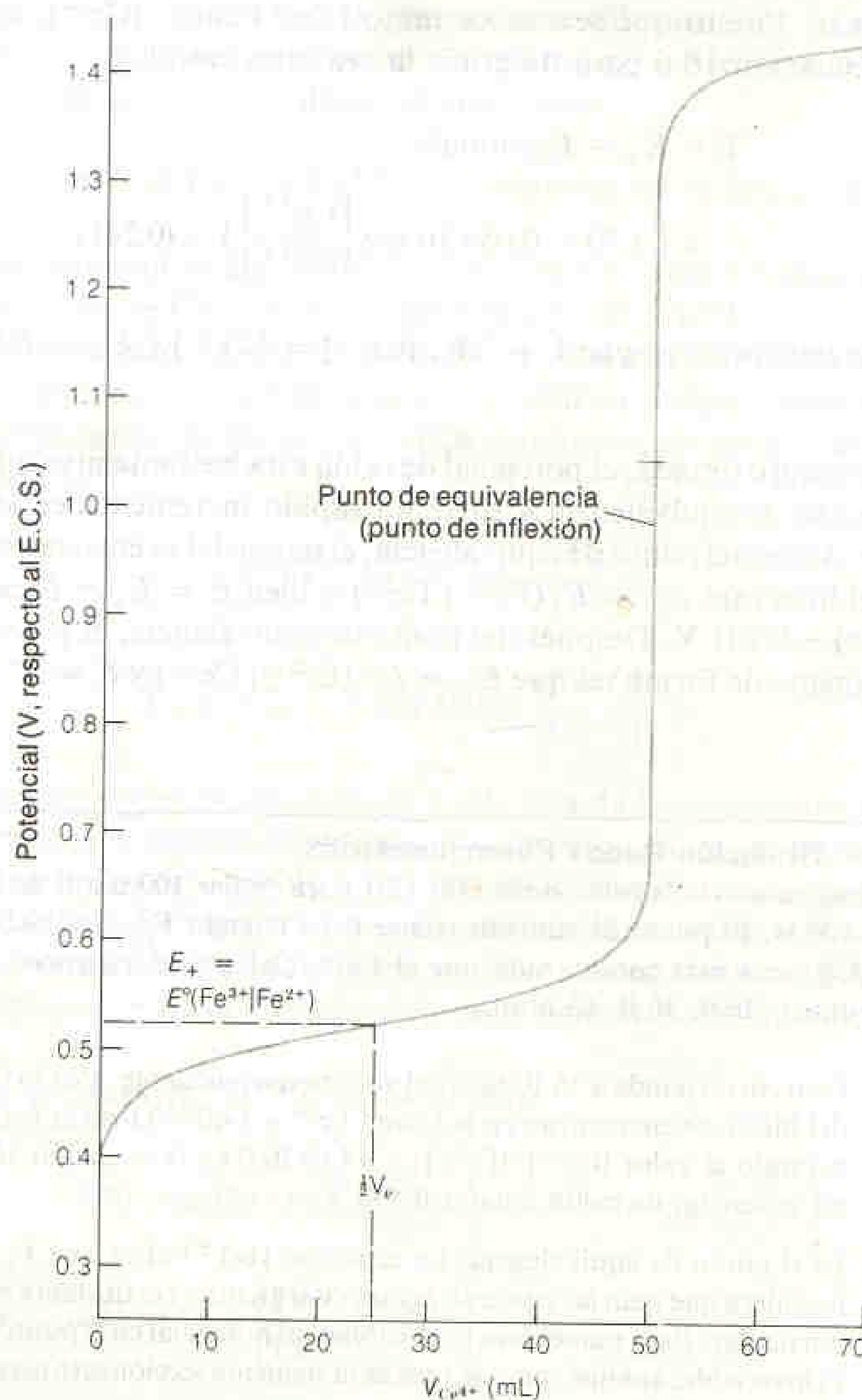


Figura 16-2
Curva teórica de la titulación de 100.0 mL de Fe^{2+} 0.050 0 M con Ce^{4+} 0.100 M en $HClO_4$ 1 M.

de la dilución. Debe observarse la misma curva aun cuando los reactivos hayan sido diluidos en un factor de 10.

La forma de la curva de la Fig. 16-2 no depende de las concentraciones de analito y de reactivo titulante. Cerca de V_e la curva es simétrica debido a que la estequiometría es 1:1.

Antes de añadir Ce^{4+} en el recipiente de reacción ($V_{Ce^{4+}} = 0$) no es posible calcular el potencial, debido a que no se conoce la cantidad de Fe^{3+} presente en la solución de partida. Si no hay Fe^{3+} presente, el potencial calculado con la ecuación 16-10 es igual a $-\infty$. De hecho, algo de Fe^{3+} debe estar presente en el reactivo bien sea como impureza o como producto de la oxidación de Fe^{2+} por el oxígeno atmosférico. En cualquier caso, el potencial no puede ser menor que el requerido para reducir el solvente ($H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$).

Un Cálculo Redox Ligeramente Más Complicado

Puede utilizarse yodato para titular Tl^+ en una solución concentrada de HCl:

$$\underset{\text{Yodato}}{IO_3^-} + \underset{\text{Ion talioso}}{2Tl^+} + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow ICl_2^- + \underset{\text{Ion tálico}}{2Tl^{3+}} + 3H_2O \qquad (16\text{-}19)$$

Con base en los siguientes potenciales normales,

$$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightarrow ICl_2^- + 3H_2O \qquad E^\circ = 1.24\ \text{V} \qquad (16\text{-}20)$$

$$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+ \qquad E^\circ = 0.77\ \text{V} \qquad (16\text{-}21)$$

se espera que para la Reacción 16-19 $E^\circ = 1.24 - 0.77 = 0.47$ V y $K = 10^{4E^\circ/0.059\,16} = 10^{32}$. La constante de equilibrio es muy grande, de modo que la reacción es cuantitativa después de cada adición de IO_3^-.

Calculemos la curva teórica de titulación de 100.0 mL de Tl^+ 0.010 0 M con IO_3^- 0.010 0 M. Se supone que ambas soluciones contienen HCl a una concentración constante de 1.00 M. Puesto que un mol de IO_3^- consume dos moles de Tl^+, el punto de equivalencia se encuentra cuando $V_{IO_3^-} = 50.0$ mL. Se supone que el electrodo de referencia es uno de calomel saturado, y que se utiliza el montaje de la Fig. 16-1 para realizar la titulación. Aquí se calculará el potencial en un punto en cada región de la titulación.

Región 1: Antes del Punto de Equivalencia

Se supone que $V_{IO_3^-} = 10.0$ mL. Puesto que para completar la reacción se requieren 50.0 mL, la fracción titulada es de 10.0/50.0. Esto es, un quinto del talio se encuentra en la forma Tl^{3+} y cuatro quintos en la forma Tl^+. Podemos seleccionar la ecuación 16-21 para calcular E_+, puesto que conocemos tanto la concentración de Tl^+ como la de Tl^{3+}:

Antes del punto de equivalencia, se conocen las concentraciones de Tl^+ y Tl^{3+}, por lo que conviene utilizar la ecuación 16-21 para calcular E_+.

$$E = E_+ - E(\text{calomel})$$

$$= \underbrace{\left(0.77 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[Tl^+]}{[Tl^{3+}]}\right)}_{\substack{\text{Ecuación de Nernst}\\ \text{para la Reacción 16-21}}} - \underbrace{(0.241)}_{\substack{\text{Potencial del}\\ \text{electrodo de calomel}}} \qquad (16\text{-}22)$$

$$= \left(0.77 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{\frac{4}{5}}{\frac{1}{5}}\right) - 0.241 = 0.511\ \text{V}$$

Región 2: En el Punto de Equivalencia

En este punto virtualmente todos los reactivos se han convertido en productos. Así,

$$[Tl^{3+}] = 2[IC_2^-] \qquad (16\text{-}23)$$

puesto que se forman dos moles de Tl^{3+} por cada mol de ICl_2^-. Aunque sólo están presentes cantidades diminutas de los reactivos, puede escribirse

$$[Tl^+] = 2[IO_3^-] \qquad (16\text{-}24)$$

Esto se justifica suponiendo que sólo los productos están presentes. Cuando éstos reaccionan, producen una cantidad mínima de Tl^+ e IO_3^- en una relación molar 2:1.

Conviene utilizar *juntas* las ecuaciones 16-20 y 16-21 para hallar E_+ en el punto de equivalencia. No se tiene suficiente información para utilizar sólo una u otra ecuación.

De nuevo, conviene utilizar ambas semirreacciones, 16-20 y 16-21, para calcular E_+ en el punto de equivalencia. De la Reacción 16-20 puede decirse que

$$E_+ = 1.24 - \frac{0.059\,16}{4}\log\frac{[ICl_2^-]}{[IO_3^-][Cl^-]^2[H^+]^6} \qquad (16\text{-}25)$$

A partir de la Reacción 16-21,

$$E_+ = 0.77 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[Tl^+]}{[Tl^{3+}]} \qquad (16\text{-}26)$$

Para resolver el sistema de cuatro ecuaciones simultáneas (16-23 a 16-26) conviene efectuar la suma algebraica de las ecuaciones 16-25 y 16-26. Sin embargo, la ecuación 16-25 debe multiplicarse antes por 2, de manera que los coeficientes de los términos logarítmicos sean iguales. Haciendo esa multiplicación se obtiene

$$2E_+ = 2.48 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[ICl_2^-]}{[IO_3^-][Cl^-]^2[H^+]^6} \qquad (16\text{-}27)$$

Sumando ahora las ecuaciones 16-26 y 16-27:

$$3E_+ = 3.25 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[ICl_2^-][Tl^+]}{[IO_3^-][Cl^-]^2[H^+]^6[Tl^{3+}]} \qquad (16\text{-}28)$$

Sustituyendo $[Tl^{3+}] = 2[ICl_2^-]$ y $[Tl^+] = 2[IO_3^-]$ en la ecuación 16-28 se simplifica el término logarítmico:

$$3E_+ = 3.25 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{[ICl_2^-]2[IO_3^-]}{[IO_3^-][Cl^-]^2[H^+]^6 2[ICl_2^-]} \qquad (16\text{-}29)$$

Puesto que en este ejemplo se especificó que $[Cl^-] = [H^+] = 1.00$ M, de nuevo el término logarítmico es nulo. Si las concentraciones no fueran iguales a 1.00 M, simplemente sustituiríamos sus valores en la ecuación 16-29 y calcularíamos el valor de dicho término. Sustituyendo $[H^+] = [Cl^-] = 1.00$ M en la ecuación 16-29, se tiene

$$3E_+ = 3.25 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad E_+ = 1.08_3 \text{ V} \qquad (16\text{-}30)$$

$$E = E_+ - E(\text{calomel}) = 1.08_3 - 0.241 = 0.84 \text{ V} \qquad (16\text{-}31)$$

En algunos otros tipos de titulaciones, las concentraciones de los productos en el término logarítmico no se cancelan por completo. En tales casos, simplemente se calcula la molaridad de los productos en la solución en el punto de equivalencia, suponiendo que todas las sustancias reaccionantes se convirtieron en productos.

Región 3: Después del Punto de Equivalencia

Cuando $V_{IO_3^-}$ = 57.6 mL, puede decirse que

$$\frac{[ICl_2^-]}{[IO_3^-]} = \frac{50.0 \leftarrow \text{Volumen en el punto de equivalencia}}{7.6 \leftarrow \text{Volumen después del punto de equivalencia}} \tag{16-32}$$

Empleando la ecuación 16-20 para calcular E_+ puede escribirse

$$E = E_+ - E(\text{calomel})$$
$$= \left(1.24 - \frac{0.059\,16}{4} \log \frac{[ICl_2^-]}{[IO_3^-][Cl^-]^2[H^+]^6}\right) - E(\text{calomel}) \tag{16-33}$$

Ahora se conoce tanto $[ICl_2^-]$ como $[IO_3^-]$, por lo que se puede utilizar la ecuación 16-20 para hallar E_+.

Después de sustituir $[ICl_2^-]/[IO_3^-]$ = 50.0/7.6 y $[H^+] = [Cl^-]$ = 1.00 M, se obtiene

$$E = 1.24 - \frac{0.059\,16}{4} \log \frac{50.0}{(7.6)(1.00)^2(1.00)^6} - 0.241 \tag{16-34}$$

$$E = 0.987 \text{ V} \tag{16-35}$$

La curva teórica de titulación se presenta en la Fig. 16-3. *Se observa que la curva no es simétrica con respecto al punto de equivalencia.* Esta particularidad se presenta siempre que la estequiometría difiere del valor 1:1. Además, la curva es tan inclinada en la vecindad del punto de equivalencia que se introduce un error despreciable cuando el centro de la porción más inclinada se toma como punto final. La Demostración 16-1 ilustra el caso de una curva de titulación con punto final asimétrico.

Cuando la estequiometría de la reacción de titulación no es 1:1, la curva no es simétrica respecto al punto de equivalencia.

La magnitud del cambio de potencial en la vecindad del punto de equivalencia es menor en la Fig. 16-3 que en la Fig. 16-2, debido a que para la Reacción 16-3 $E°$ es mayor que para la Reacción 16-19. En general, los resultados más claros se obtienen con los agentes oxidantes y reductores más fuertes. Esto es análogo al caso de las titulaciones ácido-base, en las que se utilizan ácidos o bases fuertes como reactivos titulantes con el fin de observar en el punto de equilibrio el cambio más brusco.

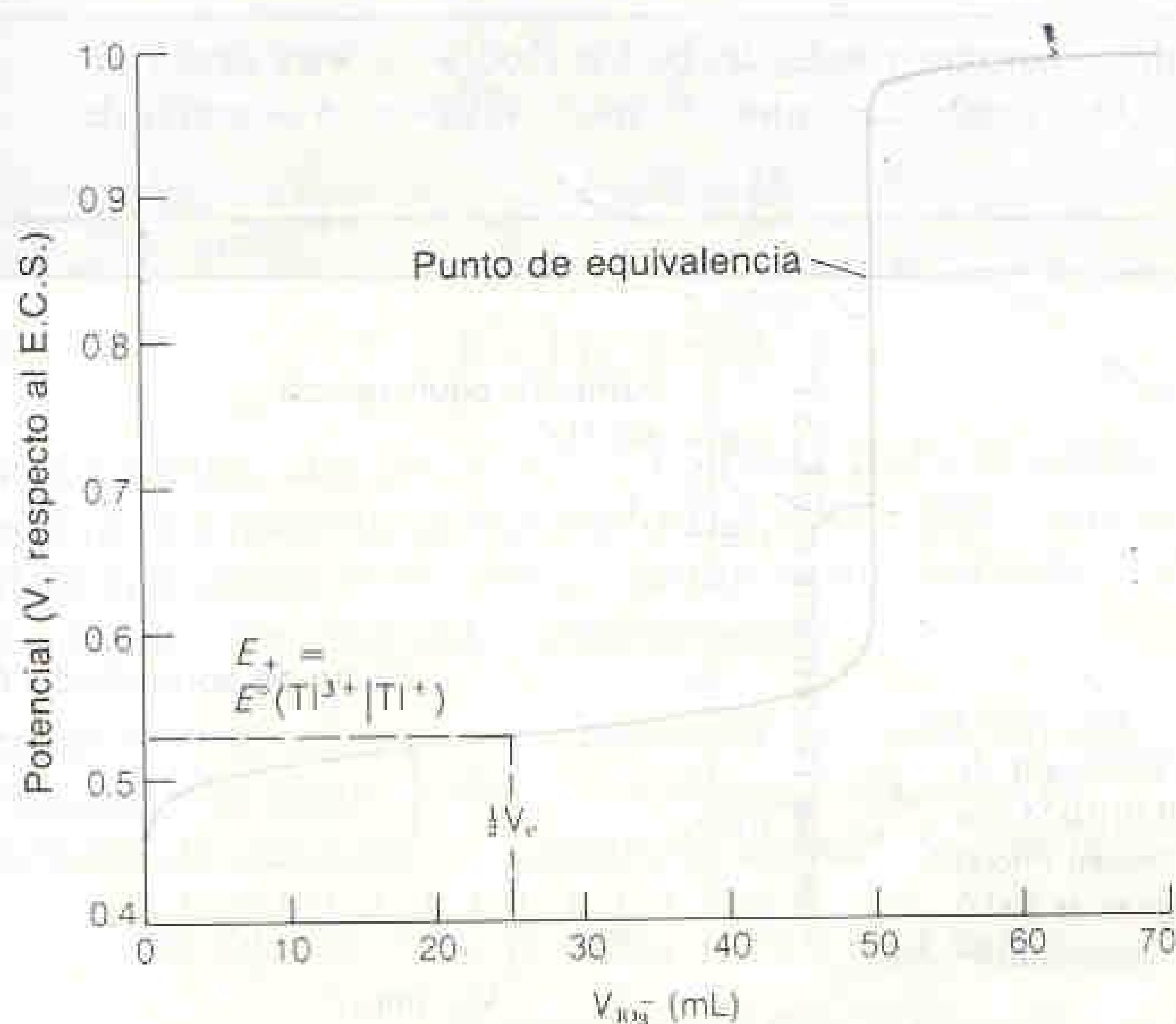
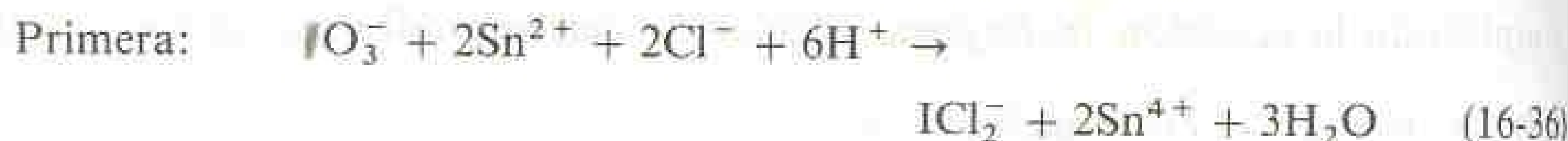


Figura 16-3 Curva teórica de la titulación de 100.0 mL de Tl^+ 0.010 0 con IO_3^- 0.010 0 M en HCl 1.00 M.

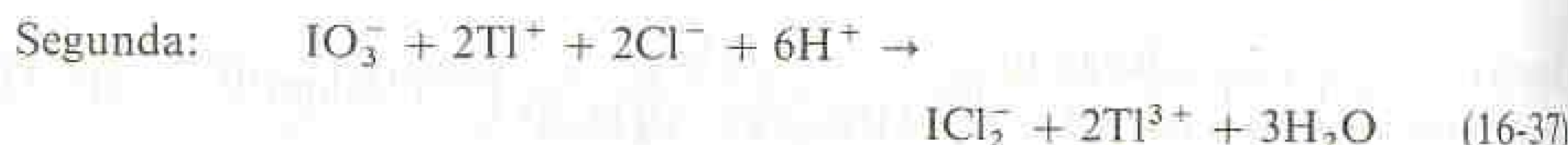
16-2 TITULACIÓN DE UNA MEZCLA

La titulación de dos especies presentará dos cambios bruscos de pendiente si los potenciales normales de los pares redox son suficientemente distintos. En la Fig. 16-4 se presenta la curva teórica de titulación de una mezcla equimolar de Tl^+ y Sn^{2+} titulados con IO_3^-. Las dos *reacciones de titulación* son

El Sn^{2+} reacciona antes que el Tl^+ debido a que es un reductor de mayor fuerza. El reactivo con mayor fuerza reacciona primero, de la misma forma que los ácidos y bases más fuertes reaccionan primero en las reacciones ácido-base.



Primera: $$IO_3^- + 2Sn^{2+} + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow ICl_2^- + 2Sn^{4+} + 3H_2O \quad (16\text{-}36)$$



Segunda: $$IO_3^- + 2Tl^+ + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow ICl_2^- + 2Tl^{3+} + 3H_2O \quad (16\text{-}37)$$

Las semirreacciones relevantes son las Reacciones 16-20 y 16-21, así como

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad E^\circ = 0.139\text{ V} \quad (16\text{-}38)$$

Puesto que el par $Sn^{4+} \mid Sn^{2+}$ tiene menor potencial de reducción, el Sn^{2+} se oxidará antes que el Tl^+. Esto es, la constante de equilibrio de la Reacción 16-36 es mayor que la de la Reacción 16-37. Esto es otra forma de decir que el Sn^{2+} es un agente reductor más fuerte que el Tl^+.

Demostración 16-1 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE Fe^{2+} CON MnO_4^-

La reacción de Fe^{2+} con $KMnO_4$ es un buen ejemplo para ilustrar los principios de las titulaciones potenciométricas. Para ello se disuelven 0.60 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (P.F. 392.13, 1.5 mmol) en 400 mL de H_2SO_4 1 M. Se titula la solución con $KMnO_4$ 0.02 M (se requieren ~ 15 mL para alcanzar el punto de equivalencia) manteniendo una buena agitación; se utilizan electrodos de Pt y calomel, y un medidor de pH como potenciómetro. A la entrada para el electrodo de referencia en el medidor de pH le corresponde una polaridad negativa. Antes de empezar la titulación, se ajusta el cero de la escala potenciométrica después de cortocircuitar las dos entradas del medidor con un alambre.

Antes de realizar el experimento se calculan algunos puntos de la curva teórica de titulación. El potencial formal del par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ en H_2SO_4 1 M es de a 0.68 V. Compárense los resultados experimentales con los teóricos. Obsérvese también la coincidencia entre los puntos finales potenciométrico y visual.

Pregunta: El permanganato de potasio es púrpura y todas las demás especies en esta titulación son incoloras (o apenas coloreadas). ¿Qué cambio de color se espera observar en el punto de equivalencia?

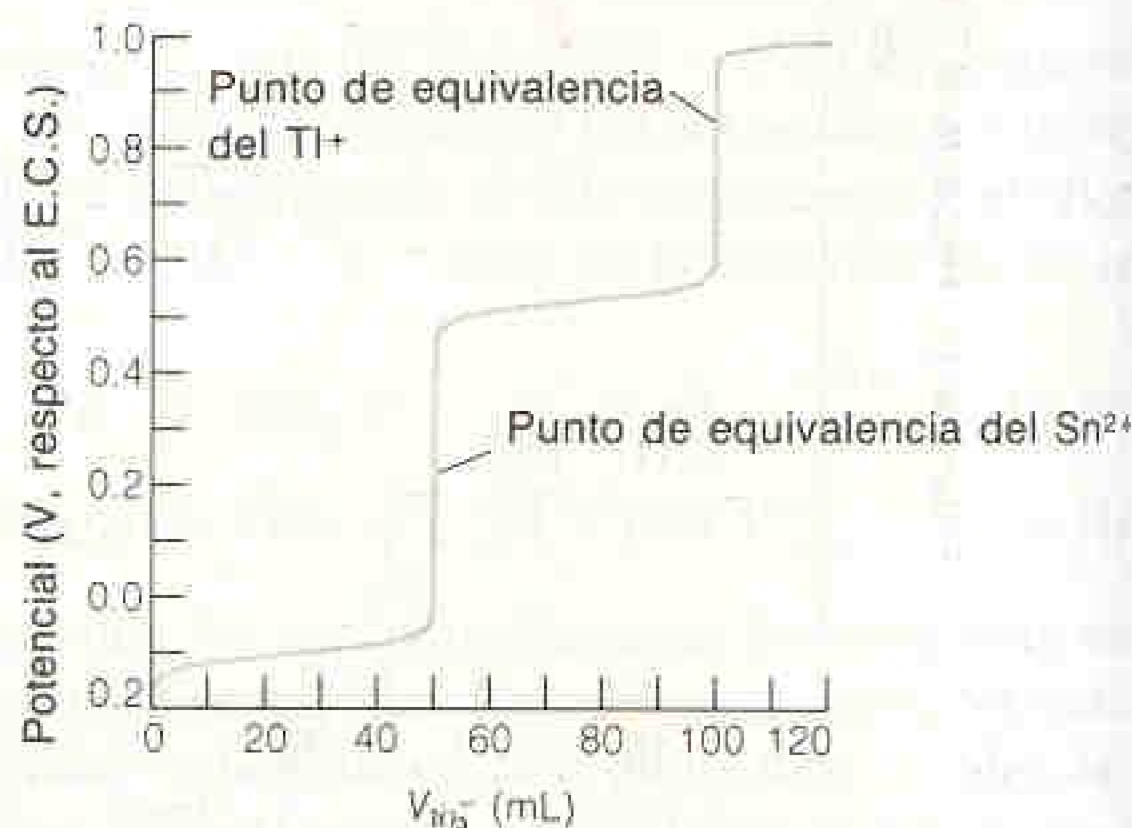


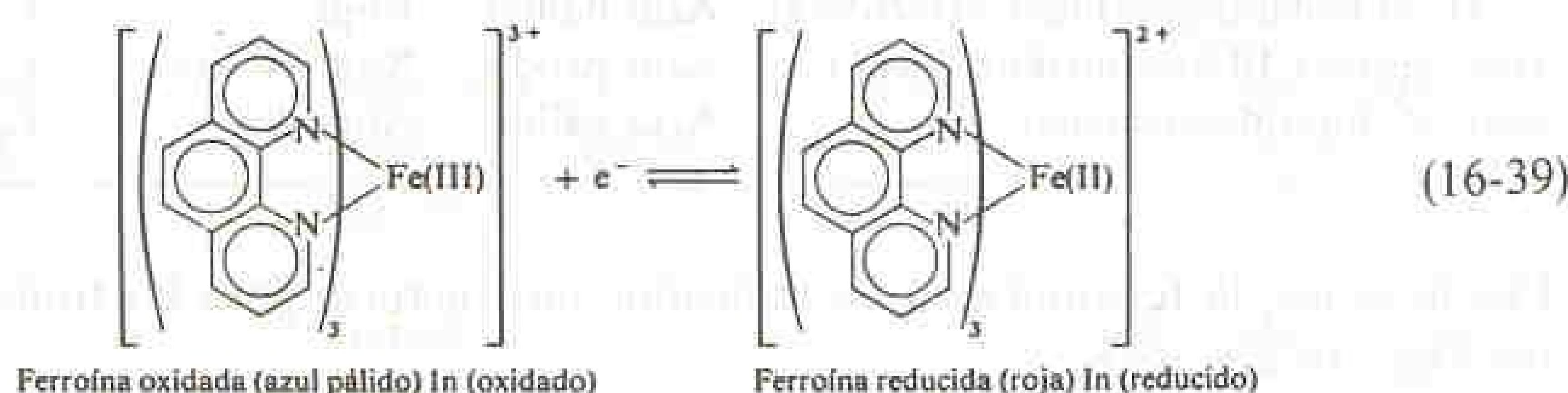
Figura 16-4
Curva teórica de la titulación de Tl^+ 0.010 0 M y Sn^{2+} 0.010 0 M con IO_3^- 0.010 0 M. El volumen inicial de la solución de analito es de 100.0 mL, y todas las soluciones contienen HCl 1.00 M.

La primera parte de la curva de titulación de la Fig. 16-4 se calcula mediante la Reacción 16-36, como si el Tl^+ no estuviera presente. Después del punto de equivalencia del Sn^{2+}, el resto se calcula mediante la Reacción 16-37 como si el Sn^{2+} no estuviera presente.

Desafío: Calcule el valor de E_+ cuando V = 25.0 y V = 75.0 mL en la titulación de la Fig. 16-4.

16-3 INDICADORES REDOX

Para detectar el punto final de una titulación redox puede utilizarse un indicador químico, de la misma manera que en las titulaciones ácido base. Un **indicador redox** es un compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a su forma reducida. Un indicador comúnmente empleado es la ferroína, cuyo cambio de color es de azul pálido (casi incoloro) a rojo.



(16-39)

Ferroína oxidada (azul pálido) In (oxidado) — Ferroína reducida (roja) In (reducido)

Para predecir el intervalo de potencial en que cambia el color del indicador, se escribe primero la ecuación de Nernst para esta sustancia.

$$\text{In (oxidado)} + ne^- \rightleftharpoons \text{In (reducido)} \tag{16-40}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059\,16}{n} \log \frac{[\text{In (reducido)}]}{[\text{In (oxidado)}]} \tag{16-41}$$

Como en el caso de los indicadores ácido-base, el color de In(reducido) es el que se observa cuando

$$\frac{[\text{In (reducido)}]}{[\text{In (oxidado)}]} \gtrsim \frac{10}{1} \tag{16-42}$$

y el color de In (oxidado) se observa cuando

$$\frac{[\text{In (reducido)}]}{[\text{In (oxidado)}]} \lesssim \frac{1}{10} \tag{16-43}$$

Sustituyendo estos cocientes en la ecuación 16-41 se observa que el cambio de color ocurre en el intervalo

$$E = \left(E^\circ \pm \frac{0.059}{n}\right) \text{volts} \tag{16-44}$$

El cambio de color de un indicador redox cubre un intervalo de $\pm(59/n)$ mV, centrado en el valor de E° para el indicador.

Para la ferroína, con E° = 1.147 V (Tabla 16-1), se espera que el cambio de color ocurra en el intervalo aproximado de 1.088 a 1.206 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Si en su lugar se utiliza un electrodo de calomel saturado, el intervalo de transición del indicador será

$$\begin{pmatrix}\text{Intervalo de transición}\\ \text{del indicador respecto}\\ \text{al electrodo de calomel}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Intervalo de transición del}\\ \text{indicador respecto al}\\ \text{electrodo normal de hidrógeno}\end{pmatrix} - E\text{ (calomel)} \tag{16-45}$$

$$= (1.088 \text{ a } 1.206) - (0.241)$$

$$= 0.847 \text{ V a } 0.965 \text{ V (respecto al E.C.S.)}$$

El diagrama de la página 347 ayuda a comprender mejor la ecuación 16-45.

El intervalo de transición del indicador debe coincidir con la parte más inclinada de la curva de titulación.

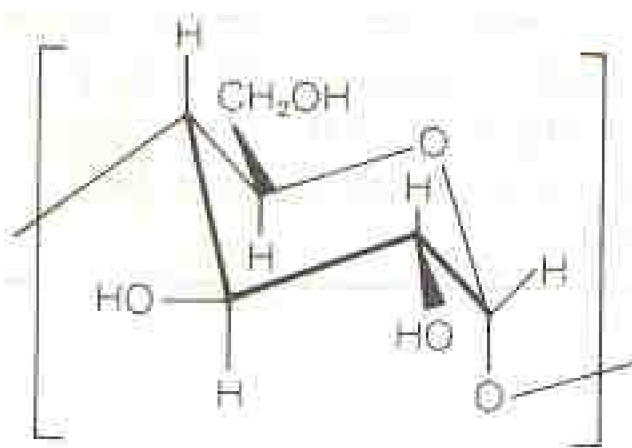


Figura 16-5
Estructura de la unidad repetida del azúcar denominado amilosa.

Tabla 16-1
Algunos indicadores redox

Indicador	Color		$E°$
	Oxidado	Reducido	
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	0.28
Indigo de tetrasulfonato	Azul	Incoloro	0.36
Azul de metileno	Azul	Incoloro	0.53
Difenilamina	Violeta	Incoloro	0.75
4'-Etoxi-2,4-diaminoazobenceno	Amarillo	Rojo	0.76
Ácido difenilaminosulfónico	Rojo-violeta	Incoloro	0.85
Ácido difenilbencidinosulfónico	Violeta	Incoloro	0.87
tris(2,2'-Bipiridina)hierro	Azul pálido	Rojo	1.120
tris(1,10-Fenantrolina)hierro (ferroína)	Azul pálido	Rojo	1.147
tris(5-nitro-1,10-Fenantrolina)hierro	Azul pálido	Rojo-violeta	1.25
tris(2,2'-Bipiridina)rutenio	Azul pálido	Amarillo	1.29

Desafío: Para los dos puntos finales de la titulación de la Fig. 16-4, seleccione en la Tabla 16-1 los indicadores que pueden ser más satisfactorios. ¿Qué cambio de color debe esperarse en cada punto final? Recuerde que *los dos* indicadores deben estar en la solución.

Por lo tanto, la ferroína será un indicador satisfactorio para las titulaciones de las Figs. 16-2 y 16-3.

Ya se vio que a mayor diferencia entre los potenciales normales (o potenciales formales) del titulante y el analito, mayor cambio de pendiente observado de la curva de titulación en el punto de equivalencia. Una titulación redox suele ser factible cuando la diferencia entre los potenciales del analito y el titulante es $\gtrsim 0.2$ V. Sin embargo, el punto final de tal titulación no es muy nítido, y es probable que su detección sea mejor por el método potenciométrico. Cuando la diferencia entre los potenciales formales es $\gtrsim 0.4$ V, entonces probablemente un indicador redox indicará un punto final nítido.

Complejo Yodo-Almidón

Numerosas técnicas analíticas se basan en titulaciones con yodo. El almidón es el indicador por excelencia para estas técnicas, debido a que forma un complejo de color azul intenso con el yodo. El almidón no es un indicador redox, debido a que responde específicamente a la presencia de I_2 y no a un cambio en el potencial redox.

La fracción activa del almidón es la amilosa, un polímero del azúcar α-D-glucosa, en el que se repite la unidad que se presenta en la Fig. 16-5. El polímero existe en la forma de una hélice dentro de la cual pueden acomodarse moléculas pequeñas. En presencia de almidón y de I^-, las moléculas de yodo forman largas cadenas de iones I_5^- que ocupan el centro de la hélice de amilosa (Fig. 16-6).

$$\cdots[I-I-I-I-I]^- \cdots [I-I-I-I-I]^- \cdots$$

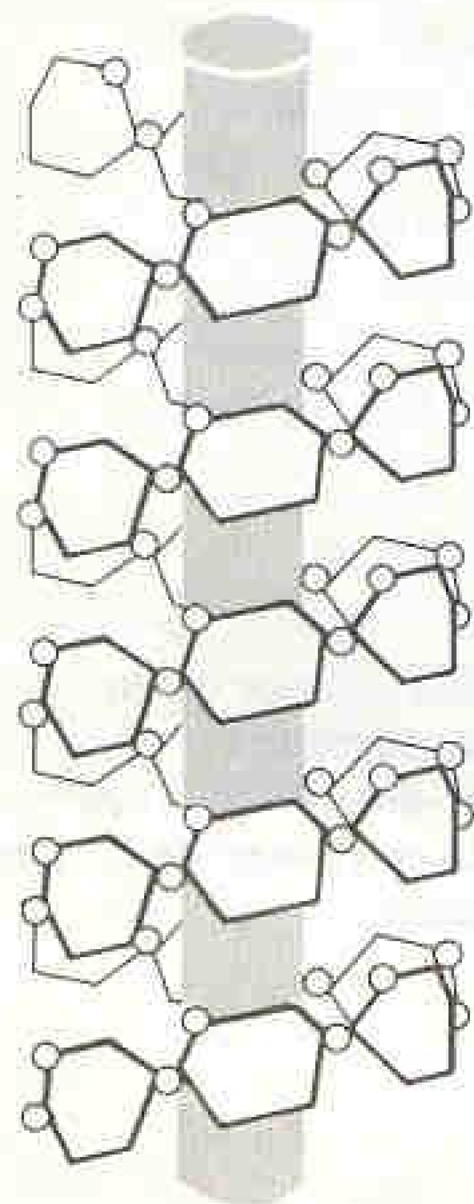


Figura 16-6
Estructura esquemática del complejo almidón-yodo. La cadena del azúcar amilosa forma una hélice alrededor de la cadena casi lineal de yodo. [R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby y T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 3322 (1980).]

Lo que produce el color característico de la asociación almidón-yodo es una banda de absorción en el espectro visible de esta cadena I_5^- incrustada dentro de la hélice.

El almidón se biodegrada con facilidad, por lo que deben utilizarse soluciones recién preparadas o que contengan un conservador, como HgI_2 o timol. Uno de los productos de la hidrólisis del almidón es la glucosa, la cual es un agente reductor. Una solución de almidón parcialmente hidrolizada podría entonces ser una fuente de error en una titulación redox.

Tabla 16-2
Algunos agentes oxidantes y reductores comunes

Oxidantes		Reductores	
BiO_3^-	bismutato		
BrO_3^-	bromato	AsO_3^{3-}	arsenito
Br_2	bromo	(estructura del ácido ascórbico: HO, HO, O, =O, OH OH)	ácido ascórbico
Ce^{4+}	cérico	Cr^{2+}	cromoso
$CH_3-C_6H_4-SO_2NCl^-$	cloramina T	$S_2O_4^{2-}$	ditionito
$Cr_2O_7^{2-}$	dicromato	$Fe(CN)_6^{4-}$	ferrocianuro
H_2O_2	peróxido de hidrógeno	Fe^{2+}	ferroso
OCl^-	hipoclorito	N_2H_4	hidrazina
IO_3^-	yodato	$HO-C_6H_4-OH$	hidroquinona
I_2	yodo	NH_2OH	hidroxilamina
Pb(acetate)$_4$	acetato de plomo(IV)	Hg_2^{2+}	mercurioso
$HClO_4$	ácido perclórico	Sn^{2+}	estannoso
IO_4^-	peryodato	SO_3^{2-}	sulfito
MnO_4^-	permanganato	SO_2	dióxido de azufre
$S_2O_8^{2-}$	peroxidisulfato	$S_2O_3^{2-}$	tiosulfato
		H_3PO_2	ácido hipofosforoso

16-4 REACTIVOS REDOX DE USO COMÚN

En esta sección se describen algunos de los agentes redox de uso más frecuente en el análisis titulométrico.[†] La Tabla 16-2 es una relación de agentes oxidantes y reductores que se encuentran a menudo. La mayoría de los agentes oxidantes pueden utilizarse como titulantes. Sin embargo, casi todos los agentes reductores reaccionan con el oxígeno y, por lo tanto, son titulantes menos apropiados. Sólo algunos de los reactivos de la Tabla 16-2 pueden emplearse como patrones primarios.

Transformación Previa del Estado de Oxidación del analito

En el caso de muchas determinaciones, es necesario llevar el estado de oxidación del analito a un valor que permita realizar la titulación con un agente oxidante

[†] Algunas fuentes de información sobre titulaciones redox son J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery y J. Mendham, *Vogel's Textbook of Inorganic analysis*, 4a. ed. (Essex, Inglaterra: Longman, 1978); H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a. ed. (Nueva York: McGraw-Hill, 1975); I. M. Koltkoff, R. Belcher, V. A. Stenger y G. Matsuyama, *Volumetric Analysis*, Vol. 3 (Nueva York: Wiley, 1957); A Berka, J. Vulterin y J. Zyka, *Newer Redox Titrants* (H. Weisz, trad., Oxford: Pergamon, 1965).

o reductor. Por ejemplo, el Mn(II) podría **preoxidarse** cuantitativamente a MnO_4^- y titularse después con una solución patrón de Fe^{2+}. La reacción necesaria para la transformación previa debe ser cuantitativa, y debe ser posible eliminar o destruir el exceso de reactivo utilizado para este efecto.

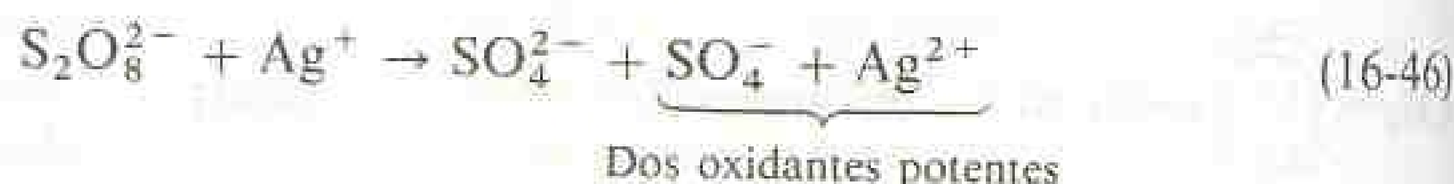
Es necesario eliminar el exceso de reactivo utilizado para el tratamiento previo, de manera que no interfiera en la titulación.

Oxidación Previa

Se dispone de varios oxidantes potentes que pueden eliminarse con facilidad después de una oxidación previa (preoxidación). El *peroxidisulfato* ($S_2O_8^{2-}$ también denominado *persulfato*) es un oxidante fuerte que requiere Ag^+ como catalizador.

¿Recuerda el lector lo que significa el término "dismutación"? En caso negativo, consulte el Glosario.

Desafío: Escriba una semirreacción en la que el H_2O_2 se comporte como oxidante y otra en la que se comporte como reductor.



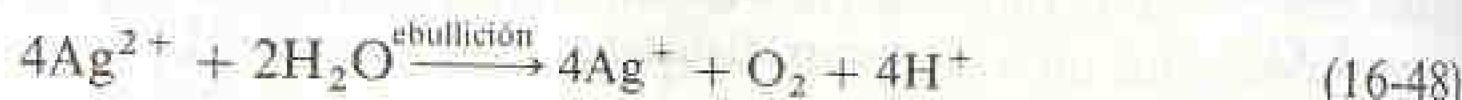
$$S_2O_8^{2-} + Ag^+ \rightarrow SO_4^{2-} + \underbrace{SO_4^- + Ag^{2+}}_{\text{Dos oxidantes potentes}} \quad (16\text{-}46)$$

El exceso de reactivo se destruye por ebullición después de que la oxidación del analito se ha completado.

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\text{ebullición}} 4SO_4^{2-} + O_2 + 4H^+ \quad (16\text{-}47)$$

La mezcla $S_2O_8^{2-}/Ag^+$ puede oxidar Mn(II) a MnO_4^-, Ce(III) a Ce(IV), Cr(III) a $Cr_2O_7^{2-}$ y V(IV) a V(V).

El *óxido de plata(II)* se disuelve en los ácidos minerales concentrados para formar Ag^{2+}, cuyo poder oxidante es similar al de la asociación $S_2O_8^{2-}/Ag^+$. El exceso de Ag^{2+} puede eliminarse por ebullición:



$$4Ag^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{\text{ebullición}} 4Ag^+ + O_2 + 4H^+ \quad (16\text{-}48)$$

El *bismutato de sodio* ($NaBiO_3$) sólido tiene poder oxidante similar al de Ag^{2+} y $S_2O_8^{2-}$. El exceso de oxidante sólido se elimina por filtración.

El *peróxido de hidrógeno* es un buen oxidante en soluciones básicas. Puede transformar Co(II) en Co(III), Fe(II) en Fe(III) y Mn(II) en Mn(IV). En soluciones ácidas, puede *reducir* $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} y MnO_4^- a Mn^{2+}. En agua hirviente, el exceso de H_2O_2 dismuta de manera espontánea.

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{ebullición}} O_2 + 2H_2O \quad (16\text{-}49)$$

Figura 16-7
Una columna rellena de un reactivo sólido utilizado para la reducción previa del analito se llama reductor. Con frecuencia, el analito se extrae de la columna por aspiración.

Reducción Previa

El *cloruro estannoso* ($SnCl_2$) se ha utilizado para efectuar la reducción previa (prerreducción) de Fe(III) a Fe(II) en HCl caliente. El exceso de agente reductor se destruye por adición de un exceso de $HgCl_2$:

$$Sn(II) + 2HgCl_2 \rightarrow Sn(IV) + Hg_2Cl_2 + 2Cl^- \quad (16\text{-}50)$$

El Fe(II) se titula entonces con un oxidante.

El *cloruro cromoso* es un reductor muy potente que se utiliza a veces para efectuar reducciones previas (prerreducciones). Cualquier exceso de Cr^{2+} se oxida con el oxígeno atmosférico. El *dióxido de azufre* y el *sulfuro de hidrógeno* son agentes reductores suaves que pueden eliminarse hirviendo la solución ácida después de que se ha completado la reducción.

En una importante técnica de reducción previa se hace uso de una columna rellena con un agente reductor sólido. En la Fig. 16-7 se presenta el *reductor de Jones*, que consiste en una columna llena de cinc recubierto con **amalgama** de cinc. La amalgama se prepara mezclando granalla de cinc con una solución acuosa al 2% (p/p) de $HgCl_2$ durante 10 minutos, y luego se enjuaga con agua. Por ejemplo, una muestra de Fe(III) puede reducirse a Fe(II) haciéndola pasar a través del reductor de Jones y utilizando H_2SO_4 1 M como solvente. La columna se enjuaga bien con agua, se reúnen los lavados y se titulan con MnO_4^-, Ce(IV) o $Cr_2O_7^{2-}$ patrón. Es necesario efectuar una determinación en blanco con una solución que se hace pasar a través del reductor en la misma forma que para el problema.

La mayoría de los analitos reducidos se reoxidan fácilmente con el oxígeno atmosférico. Para prevenir la oxidación por el aire, el analito reducido puede colectarse en una solución que contiene un exceso de Fe(III). El ion férrico se reduce inmediatamente a Fe(II), el cual es estable en solución ácida. El Fe(II) se titula después con un oxidante. De esta manera pueden determinarse los elementos Cr, Ti, V y Mo.

El cinc es un agente reductor tan potente que el reductor de Jones no es muy selectivo.

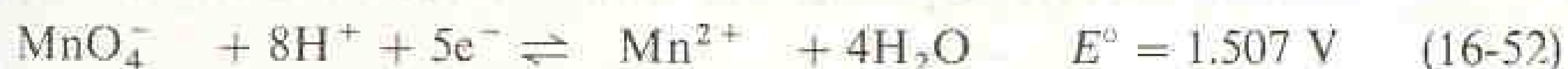
$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^\circ = -0.764 \text{ V} \qquad (16\text{-}51)$$

Es más selectivo el *reductor de Walden*, relleno con Ag sólido y HCl 1 M. El potencial de reducción del par plata-cloruro de plata (0.222 V) es suficientemente alto para que especies como Cr^{3+} y TiO^{2+} no se reduzcan y, por tanto, no interfieran en la determinación de un ion metálico como Fe^{3+}. Otro reductor más selectivo utiliza un relleno de granalla de Cd. Cuando se determinan los niveles de óxidos de nitrógeno en el monitoreo de la contaminación del aire,† los gases se convierten primero en NO_3^-, el cual no es fácil de determinar. Al hacer pasar el nitrato a través de una columna rellena de Cd, el NO_3^- se reduce a NO_2^-, para el cual se dispone de un método espectrofotométrico práctico. Las principales desventajas de todos los reductores son el tiempo, el esfuerzo y el costo asociados con su utilización.

Una vez que el analito se ha llevado al estado de oxidación apropiado, puede titularse con un oxidante o un reductor convenientes. Enseguida se describen algunos de los titulantes más comunes.

Oxidación con Permanganato de Potasio

El permanganato de potasio ($KMnO_4$) es un agente oxidante de intenso color violeta. En soluciones fuertemente ácidas (pH $\leq$ 1) se reduce a Mn^{2+}, incoloro.



$$\underset{\text{Permanganato}}{MnO_4^-} + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Ion manganoso}}{Mn^{2+}} + 4H_2O \qquad E^\circ = 1.507 \text{ V} \qquad (16\text{-}52)$$

En solución neutra o alcalina, el producto de reacción es el sólido de color castaño MnO_2.

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Dióxido de manganeso}}{MnO_2(s)} + 2H_2O \qquad E^\circ = 1.692 \text{ V} \qquad (16\text{-}53)$$

† J. H. Margeson, J. C. Suggs y M. R. Midgett, *Anal. Chem.*, 52, 1955 (1980).

En soluciones fuertemente alcalinas (NaOH 2 M) se produce el ion manganato, de color verde.

$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Manganato}}{MnO_4^{2-}} \qquad E^\circ = 0.56\ V \qquad (16\text{-}54)$$

El $KMnO_4$ actúa como autoindicador en soluciones ácidas.

En la Tabla 16-3 se enumeran algunas titulaciones representativas con permanganato. En el caso de titulaciones realizadas en soluciones fuertemente ácidas, el $KMnO_4$ mismo desempeña la función de indicador. El producto, Mn^{2+}, es incoloro. El punto final se considera alcanzado en el primer momento en que permanezca el color rosa pálido del MnO_4^-. Cuando el reactivo titulante es demasiado diluido para verse, es posible utilizar un indicador como la ferroína.

Preparación y Estandarización

El $KMnO_4$ no es un patrón primario.

Cuando una solución de $KMnO_4$ 0.02 M se conserva correctamente, pasan varios meses antes de que el 0.1% de ella se descomponga. Las soluciones más diluidas deben prepararse en el momento de utilizarlas a partir de la solución anterior, y estandarizarse.

El permanganato de potasio no es suficientemente puro para ser un patrón primario, debido a que siempre contiene trazas de MnO_2. Además, el agua destilada contiene habitualmente suficientes impurezas orgánicas para reducir una parte del MnO_4^- recién disuelto a MnO_2. Para preparar soluciones estables, el $KMnO_4$ se disuelve en agua destilada, se hierve durante una hora a fin de acelerar la reacción entre MnO_4^- y las impurezas orgánicas, y se hace pasar por un filtro limpio de vidrio sinterizado para separar el MnO_4^- precipitado. Nunca debe utilizarse papel filtro (que es materia orgánica). El reactivo se conserva en un recipiente de vidrio ámbar. Las soluciones acuosas del $KMnO_4$ son termodinámicamente inestables debido a la reacción

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2 + 4OH^- \qquad (16\text{-}55)$$

Sin embargo, la oxidación del agua por el MnO_4^- es muy lenta en ausencia de agentes como MnO_2, Mn^{2+}, calor, luz, ácidos y bases.

El permanganato de potasio puede estandarizarse (normalizarse) por titulación de oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$), alambre de hierro electrolítico puro, u óxido arsenioso (As_4O_6). El oxalato de sodio (con pureza del 99.9 al 99.95%) se seca (a 105°C durante dos horas) y se disuelve en H_2SO_4 1 M; se empieza a titular a la temperatura ambiente agregándole entre 90 y 95% del $KMnO_4$ necesario. La solución se calienta luego a 55 o 60°C y se termina la titulación con adiciones lentas de $KMnO_4$. El valor del blanco se resta a fin de tomar en cuenta la cantidad de reactivo titulante (por lo común una gota) que se requiere para impartir el color rosa a la solución.

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad (16\text{-}56)$$

Si se utiliza alambre de hierro puro como sustancia patrón, se disuelve en H_2SO_4 1.5 M en atmósfera de nitrógeno. El producto es Fe(II), y la solución enfriada puede utilizarse para estandarizar $KMnO_4$ (u otros oxidantes) sin tomar precauciones especiales. La adición de 5 mL de ácido fosfórico al 86% (p/p) por cada 100 mL de solución enmascara el color amarillo del Fe^{3+} y facilita la observación del punto final. También puede reducirse el hierro metálico tomando menos precauciones, y el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} con $SnCl_2$. Existen en el mercado sulfato ferroso amónico —$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$— y sulfato ferroso etilendiamónico —$Fe(H_3NCH_2CH_2NH_3)(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$— en formas suficientemente puras para utilizarlos como patrones primarios en la mayoría de los casos.

Tabla 16-3
Algunas aplicaciones analíticas de las titulaciones con permanganato

Especie analizada	Reacción de oxidación	Observaciones
Fe^{2+}	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	El Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} con Sn^{2+} o un reductor de Jones. La titulación se realiza en H_2SO_4 1 M o HCl 1 M en presencia de Mn(II), H_3PO_4 y H_2SO_4. El Mn(II) inhibe la oxidación del Cl^- por el MnO_4. El H_3PO_4 produce complejos con Fe(III) para evitar la formación de los complejos Fe(II)-cloruro, de color amarillo.
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Se añade 95% del titulante a 25°C, y se termina después la titulación a 55 o 60°C.
Br^-	$Br^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(g) + e^-$	La titulación se realiza en H_2SO_4 M hirviente para eliminar el $Br_2(g)$.
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	Se titula en H_2SO_4 1 M.
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	Se añade un exceso de $KMnO_4$ patrón y después de transcurridos 15 minutos a 40°C, se titula por retroceso con Fe(II).
As(III)	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Se titula en HCl 1 M en presencia de KI o ICl como catalizador.
Sb(III)	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Se titula en HCl 2 M.
Mo(III)	$Mo^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Se reduce el Mo al estado de oxidación III con un reductor de Jones, y se recibe el Mo^{3+} en un exceso conocido de Fe^{3+} en H_2SO_4 1 M. Se titula el Fe^{2+} formado.
W(III)	$W^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons WO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Se reduce el W al estado de oxidación III con Pb(Hg) a 50°C y se titula en HCl 1 M.
U(IV)	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Se reduce el U a U^{3+} con un reductor de Jones. Se deja oxidar con aire para tener U^{4+}, el cual se titula en H_2SO_4 1 M.
Ti(III)	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Se reduce el Ti a Ti^{3+} con un reductor de Jones, y el Ti^{3+} se recibe en un exceso conocido de Fe^{3+} en H_2SO_4 1 M. Se titula el Fe^{2+} formado.
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, La^{3+}, Th^{4+}, Pb^{2+}, Ce^{3+}, BiO^+, Ag^+,	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Se precipita el oxalato metálico. Se disuelve en medio ácido y se titula el ácido oxálico (véase la segunda reacción de esta tabla).
K^+	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e^-$	Se precipita el cobaltinitrito de sodio y potasio. Se disuelve en medio ácido y se titula. El Co^{3+} se *reduce* a Co^{2+}, y el HNO_2 se oxida a NO_3^-.
Na^+	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Se precipita el $NaZn(UO_2)_3(acetato)_9$. Se disuelve en agua, se reduce el UO_2^{2+} (como antes), y se titula.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2HSO_4^-$	El peroxidisulfato se añade a un exceso de Fe^{2+} patrón que contiene H_3PO_4. El Fe^{2+} sin reaccionar se titula con MnO_4^-.
PO_4^{3-}	$Mo^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Se precipita el $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ y se disuelve en H_2SO_4. El Mo(IV) se reduce (como antes) y se titula.

Oxidaciones con Cerio(IV)

La reducción de Ce(IV) a Ce(III) se efectúa perfectamente bien en solución ácida. Probablemente en ninguna de estas soluciones existe el ion acuo, $Ce(H_2O)_n^{4+}$, puesto que el ion cerio se une muy fuertemente al contraion del ácido (ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) para formar una variedad de complejos. La variación del potencial formal del par $Ce^{4+} \mid Ce^{3+}$ con el medio es un indicador de estas interacciones:

La variación de potencial en cada solvente implica que en cada uno de ellos existen distintas especies de cerio.

$$Ce(IV) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad (16\text{-}57)$$

$$\begin{aligned} \text{Potencial formal} &= 1.70 \text{ V en } HClO_4 \text{ 1 F} \\ &= 1.61 \text{ V en } HNO_3 \text{ 1 F} \\ &= 1.44 \text{ V en } H_2SO_4 \text{ 1 F} \\ &= 1.28 \text{ V en HCl 1 F} \end{aligned}$$

El Ce(IV) es amarillo y el Ce(III) es incoloro, pero el cambio de color no es suficientemente nítido para que el cerio sea autoindicador. La ferroína y otros indicadores redox derivados de fenantrolinas sustituidas (Tabla 16-1) son adecuados para las titulaciones con Ce(IV).

Preparación y Estandarización

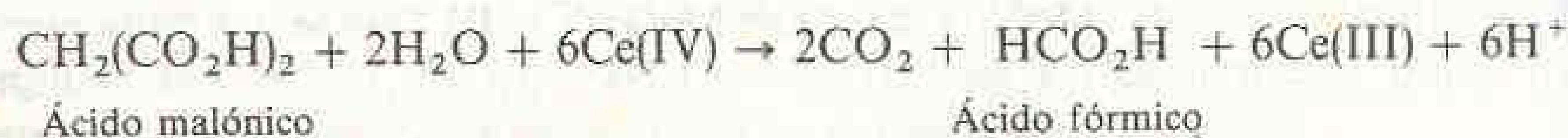
El $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ es un patrón primario.

Para preparar soluciones de Ce(IV) se puede disolver en H_2SO_4 1 M hexanitratocerato(IV) de amonio —$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$— calidad patrón primario y utilizar directamente la solución así preparada. Si bien el poder oxidante del Ce(IV) es mayor en HClO o HNO_3, las soluciones en estos ácidos sufren una lenta descomposición fotoquímica acompañada de oxidación del agua. Las soluciones de Ce(IV) en H_2SO_4 son estables indefinidamente. Las soluciones clorhídricas no son estables, debido a la oxidación de Cl^- a Cl_2. Las soluciones de Ce(IV) en ácido sulfúrico pueden utilizarse para titular sustancias problema (como Fe^{2+}) en soluciones con HCl, puesto que la reacción con el analito se encuentra favorecida con respecto a la lenta reacción con Cl^-.

Para preparar titulantes que después se estandarizan son perfectamente adecuadas sales de Ce(IV) menos costosas (y menos puras) como $Ce(HSO_4)_4$, $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ y $CeO_2 \cdot xH_2O$ —también denominado $Ce(OH)_4$—. Los procedimientos para estandarizar Ce(IV) son similares a los descritos para MnO_4^-. As_4O_6, $Na_2C_2O_4$ y Fe son patrones primarios satisfactorios.

Aplicaciones Analíticas

El Ce(IV) puede utilizarse en lugar del $KMnO_4$ en la mayoría de los procedimientos descritos en la sección anterior. Además, el ion cérico tiene aplicaciones en el análisis de numerosos compuestos orgánicos. En la reacción oscilante de la Demostración 15-1, el Ce(IV) oxida el ácido malónico a CO_2 y ácido fórmico:



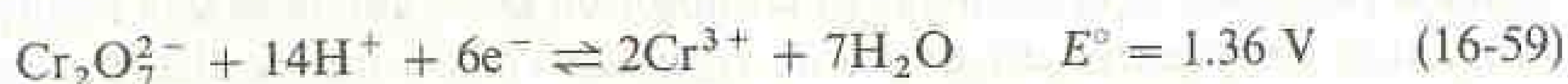
$$\underset{\text{Ácido malónico}}{CH_2(CO_2H)_2} + 2H_2O + 6Ce(IV) \rightarrow 2CO_2 + \underset{\text{Ácido fórmico}}{HCO_2H} + 6Ce(III) + 6H^+ \qquad (16\text{-}58)$$

Esta reacción puede utilizarse en el análisis cuantitativo del ácido malónico calentando una muestra en $HClO_4$ 4 M con un exceso de Ce(IV) patrón y efectuando después una titulación por retroceso con Fe^{2+} del Ce(IV) que no reaccionó. Existen varios procedimientos análogos para alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.

Oxidaciones con Dicromato de Potasio

Los desechos de cromo son tóxicos y no deben vertirse al drenaje. Véase el Recuadro 2-2.

En solución ácida, el ion dicromato (de color anaranjado) es un potente oxidante que se reduce al estado de ion Cr^{3+}:



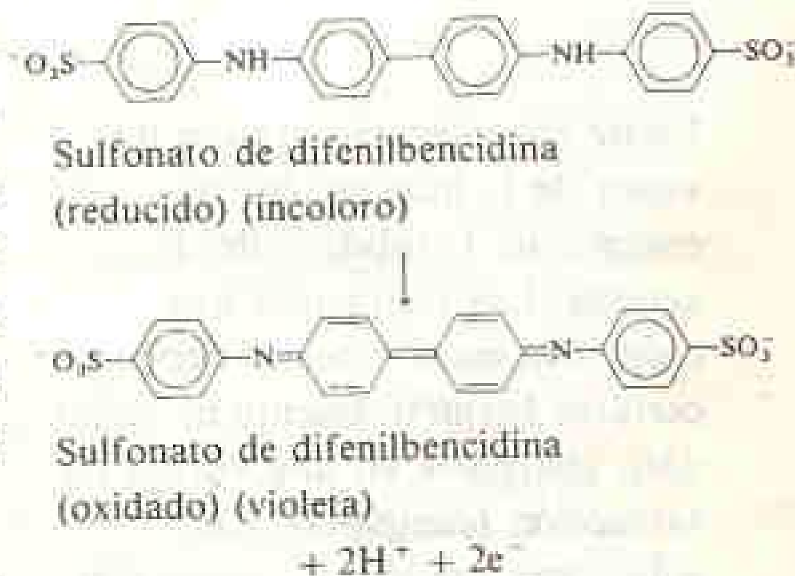
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ = 1.36 \text{ V} \qquad (16\text{-}59)$$

En HCl 1 M, el potencial formal es de sólo 1.00 V, y en H_2SO_4 2 M, es de 1.11 V: por lo tanto, el dicromato es un agente con menor poder oxidante que MnO_4^- o Ce(IV). En solución alcalina, el $Cr_2O_7^{2-}$ se transforma en ion cromato (CrO_4^{2-}), de color amarillo, cuyo poder oxidante es nulo:

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3(s, \text{ hidratado}) + 5OH^- \qquad (16\text{-}60)$$

$$E^\circ = -0.12 \text{ V}$$

Las ventajas del $K_2Cr_2O_7$ estriban en que se obtiene con suficiente pureza para ser patrón primario, sus soluciones son estables, y es económico. Debido al hecho de que el $Cr_2O_7^{2-}$ es anaranjado y que el color de los complejos de Cr^{3+} varía de verde a violeta, es preciso utilizar indicadores con cambios de color muy notables con el fin de localizar el punto final del dicromato. Indicadores como el ácido difenilaminosulfónico y el ácido difenilbencidinosulfónico son apropiados. Como alternativa, la reacción puede seguirse potenciométricamente con electrodos de Pt y calomel.



Sulfonato de difenilbencidina (reducido) (incoloro)

Sulfonato de difenilbencidina (oxidado) (violeta)

Puesto que el dicromato de potasio no es un oxidante tan fuerte como el $KMnO_4$ o el Ce(IV), no se utiliza tanto como ellos. Se emplea principalmente en la determinación de Fe^{2+} y, de manera indirecta, para numerosas especies que oxidan Fe^{2+} a Fe^{3+}. Para las determinaciones indirectas, la sustancia problema se hace reaccionar con un exceso conocido de Fe^{2+}, y lo que queda sin reaccionar se titula después con $K_2Cr_2O_7$. Entre las especies que pueden determinarse de esta forma se encuentran ClO_3^-, NO_3^-, MnO_4^- y peróxidos orgánicos.

Métodos con Yodo (Yodimetría y Yodometría)

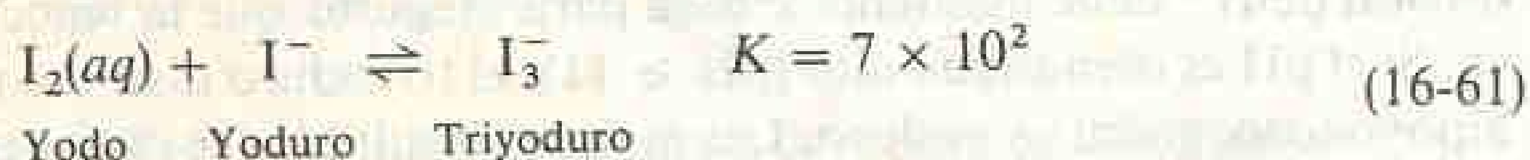
Yodimetría: titulación *con* yodo.

Yodometría: titulación *de* yodo producido por una reacción química.

Numerosos métodos analíticos se basan en reacciones del yodo. Cuando un analito reductor se titula directamente con yodo (para formar I^-), el método se denomina **yodimetría**. En la **yodometría**, un analito oxidante se añade a un exceso de I^- para formar yodo, que se titula después con una solución de tiosulfato patrón.

El yodo molecular es poco soluble en agua (1.33×10^{-3} M a 20°C), si bien su solubilidad se incrementa considerablemente por complejación con yoduro.

La forma del yodo utilizada como reactivo titulante o producida por una reacción con el analito es casi siempre I_3^-, no I_2.



$$\underset{\text{Yodo}}{I_2(aq)} + \underset{\text{Yoduro}}{I^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Triyoduro}}{I_3^-} \qquad K = 7 \times 10^2 \qquad (16\text{-}61)$$

Una solución de I_3^- 0.05 M, típica para titulaciones, se prepara disolviendo 0.12 mol de KI y 0.05 mol de I_2 en un litro de agua. Cuando se indica que debe utilizarse yodo como reactivo titulante, casi siempre se trata de soluciones de I_2 en presencia de un exceso de I^-.

Uso de Almidón como Indicador

Como se describió en la Secc. 16-3, el almidón se utiliza como indicador para el yodo. En una solución que no contiene otras especies coloreadas, es posible detectar el color de I_3^- $\sim 5 \times 10^{-6}$ M. Con el almidón, el límite de detección se amplía aproximadamente en un factor de diez.

En la yodimetría (titulaciones *con* I_3^-), el almidón puede añadirse al principio de la titulación. La primera gota de I_3^- en exceso después del punto de equivalencia provoca que la solución se vuelva de color azul oscuro. En la yodometría (titulaciones de I_3^-), el I_3^- se encuentra presente durante todo el desarrollo de la reacción hasta el punto de equivalencia. *El almidón no debe añadirse a la solución que se titula sino justo antes del punto de equivalencia* (lo que se detecta visualmente por la desaparición progresiva del color del I_3^- [Lámina 10]). De no hacerse de esta forma, parte del yodo tiende a permanecer unido a las partículas de almidón después de que se ha alcanzado el punto de equivalencia.

El complejo almidón-yodo es muy sensible a la temperatura. A 50°C, el color es diez veces menos intenso que a 25°C.† Los solventes orgánicos también reducen la afinidad del yodo por el almidón y, en gran medida, la utilidad del indicador.

Otra posibilidad en lugar del almidón consiste en añadir algunos mililitros de cloroformo a la solución fuertemente agitada. Después de cada adición de reactivo en la vecindad del punto de equivalencia, se suspende la agitación el tiempo suficiente para observar el color de la fase clorofórmica en el fondo del recipiente. El I_2 es mucho más soluble en $CHCl_3$ que en el agua, y su color se detecta fácilmente en la fase orgánica.

Preparación y Estandarización de Soluciones de I_3^-

Como ya se dijo, las soluciones de I_3^- se preparan disolviendo I_2 sólido en un exceso de KI. El yodo sublimado es suficientemente puro para ser un patrón primario, pero raramente se utiliza como tal debido a una vaporización significativa del sólido durante el proceso de pesada. En cambio, se pesa con rapidez una cantidad aproximada y la solución de I_3^- se estandariza con una muestra pura del analito o con As_4O_6 o $Na_2S_2O_3$, como se describe enseguida.

Existe considerable presión de vapor de I_2 (que es tóxico) encima del I_2 sólido y del I_3^- acuoso. Los recipientes que contienen estas especies deben cerrarse herméticamente o, mejor aún, guardarse en una vitrina de extracción (campana). Las soluciones usadas que contienen I_3^- no deben vertirse en los sumideros de los laboratorios.

Las soluciones ácidas de I_3^- son inestables debido a que el exceso de I^- se oxida lentamente con el aire:

$$6I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_3^- + 2H_2O \quad (16\text{-}62)$$

En soluciones neutras, la Reacción 16-62 es despreciable en ausencia de calor, luz y iones metálicos.

El triyoduro puede estandarizarse por reacción con óxido arsenioso, As_4O_6, calidad patrón primario, cuya estructura se presenta en la Fig. 16-8. Cuando se disuelve As_4O_6 en solución ácida, se forma ácido arsenioso:

$$\underset{\text{Óxido arsenioso}}{As_4O_6(s)} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido arsénico}}{4H_3AsO_3} \quad (16\text{-}63)$$

Este último reacciona con I_3^- como sigue:

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \quad (16\text{-}64)$$

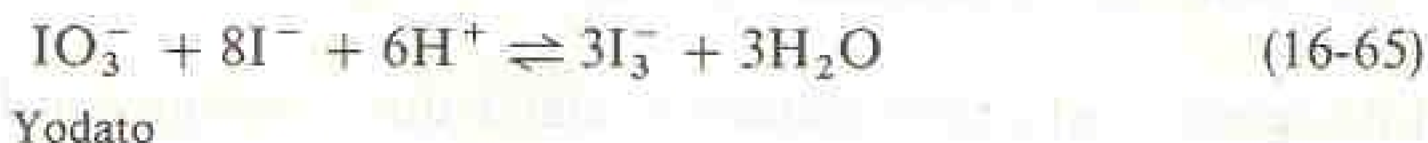
Desafío: Utilice los potenciales estándares del Apéndice H para demostrar que la constante de equilibrio de la Reacción 16-64 es igual a 0.04.

Puesto que la constante de equilibrio de la Reacción 16-64 es pequeña, la concentración de H^+ debe mantenerse baja para asegurar que la reacción sea cuantitativa. Si el pH es *demasiado* alto (pH $\gtrsim$ 11), el triyoduro dismuta para formar ácido hipoyodoso, yodato y yoduro. Los mejores resultados se obtienen cuando la estandarización se efectúa a pH 7 u 8 en un medio tamponado con bicarbonato.

HOI: ácido hipoyodoso
IO_3^-: ion yodato

† Cuando se requiere máxima sensibilidad, es preferible enfriar en agua y hielo el recipiente de reacción [G. L. Hatch, *Anal. Chem.*, **54**, 2002 (1984)].

Otra excelente forma de preparar una solución patrón de I_3^- consiste en añadir una cantidad previamente pesada de yodato de potasio puro a un pequeño exceso de KI. La adición posterior de un exceso de ácido fuerte (para tener pH ≈ 1) da por resultado una reacción cuantitativa inversa a la dismutación en la que se forma I_3^-:



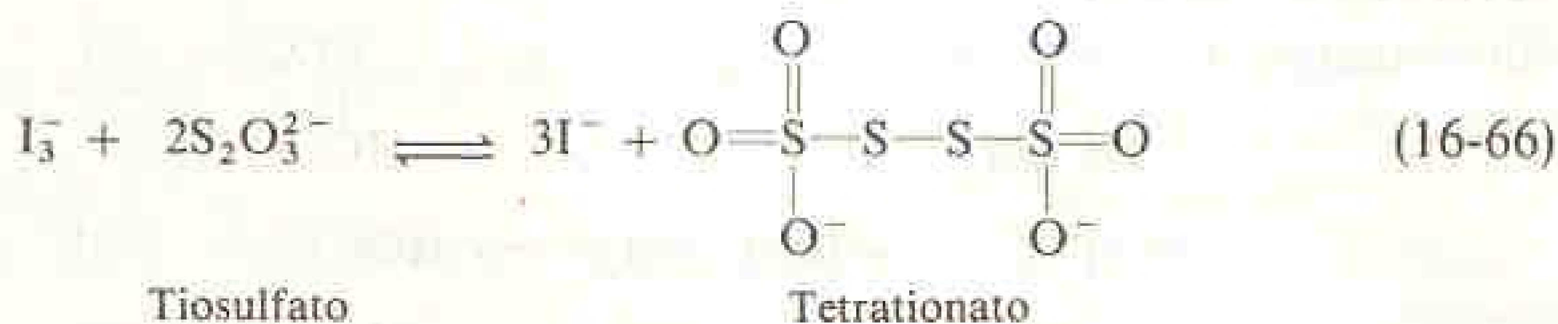
$$\underset{\text{Yodato}}{IO_3^-} + 8I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2O \qquad (16\text{-}65)$$

El KIO_3 es un buen patrón primario para generar I_3^-.

Una solución de yodato y yoduro recién acidificada puede utilizarse para estandarizar tiosulfato o cualquier otro reactivo que reaccione con I_3^-. El reactivo debe utilizarse inmediatamente, o de lo contrario ocurre la oxidación del I^- con el aire. La única desventaja del KIO_3 es su bajo peso molecular en relación con el número de electrones que recibe. Esto conduce a un error de pesada mayor de lo deseable al preparar las soluciones.

Uso de Tiosulfato de Sodio

El tiosulfato de sodio es el titulante casi universal para el ion triyoduro. En soluciones neutras o ácidas, el triyoduro oxida el tiosulfato a tetrationato.



$$I_3^- + \underset{\text{Tiosulfato}}{2S_2O_3^{2-}} \rightleftharpoons 3I^- + \underset{\text{Tetrationato}}{O{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{S}}{-}S{-}S{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{S}}{=}O} \qquad (16\text{-}66)$$

Reacción del yodo con tiosulfato.

(En solución básica, el I_3^- dismuta para formar I^- y HOI. Puesto que el hipoyodito oxida el tiosulfato a sulfato, la estequiometría de la reacción 16-66 cambia y la titulación de I_3^- con tiosulfato no se realiza en medio básico.) La forma usual del tiosulfato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, no es lo suficientemente pura para ser un patrón primario. El tiosulfato suele estandarizarse haciéndolo reaccionar con una solución recién preparada de I_3^- a partir de KIO_3 más KI o con una solución de I_3^- estandarizada con As_4O_6.

Una solución estable de $Na_2S_2O_3$ puede prepararse disolviendo el reactivo de alta pureza en agua destilada recién hervida. La calidad del agua es importante, debido que el CO_2 disuelto favorece la dismutación del $S_2O_3^{2-}$:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bisulfito}}{HSO_3^-} + \underset{\text{Azufre}}{S(s)} \qquad (16\text{-}67)$$

y los iones metálicos catalizan la oxidación atmosférica del tiosulfato:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-} \qquad (16\text{-}68)$$

$$2Cu^+ + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O \qquad (16\text{-}69)$$

Las soluciones de tiosulfato deben almacenarse en la oscuridad. La adición de 0.1 g de carbonato de sodio por litro mantiene el pH en el intervalo adecuado para estabilizar la solución. En solución ácida, el tiosulfato es inestable, pero el reactivo puede utilizarse para titular I_3^- en solución ácida debido a que la reacción con el triyoduro es más rápida que la Reacción 16-67.

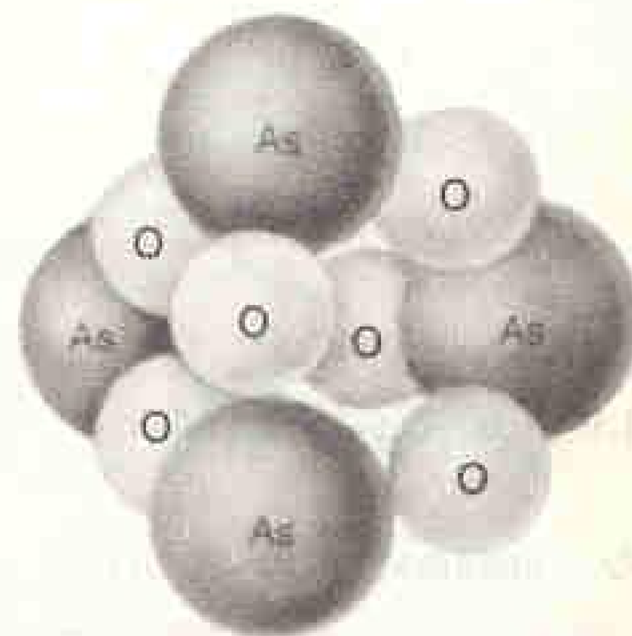
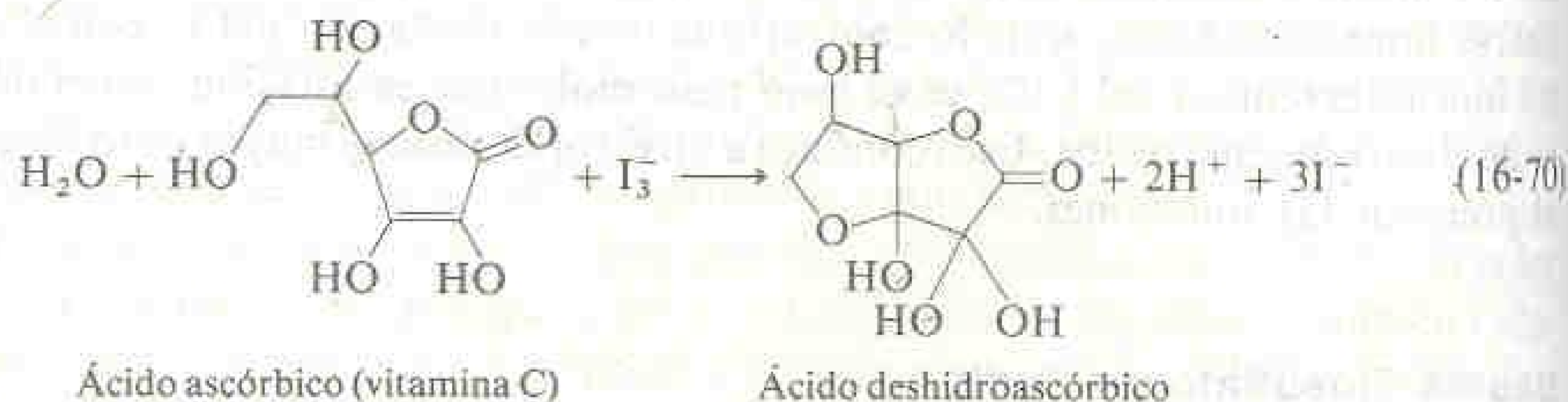


Figura 16-8
La molécula de As_4O_6 consiste en una pirámide de As_4 en la que átomos de oxígeno en cada arista hacen de puentes.

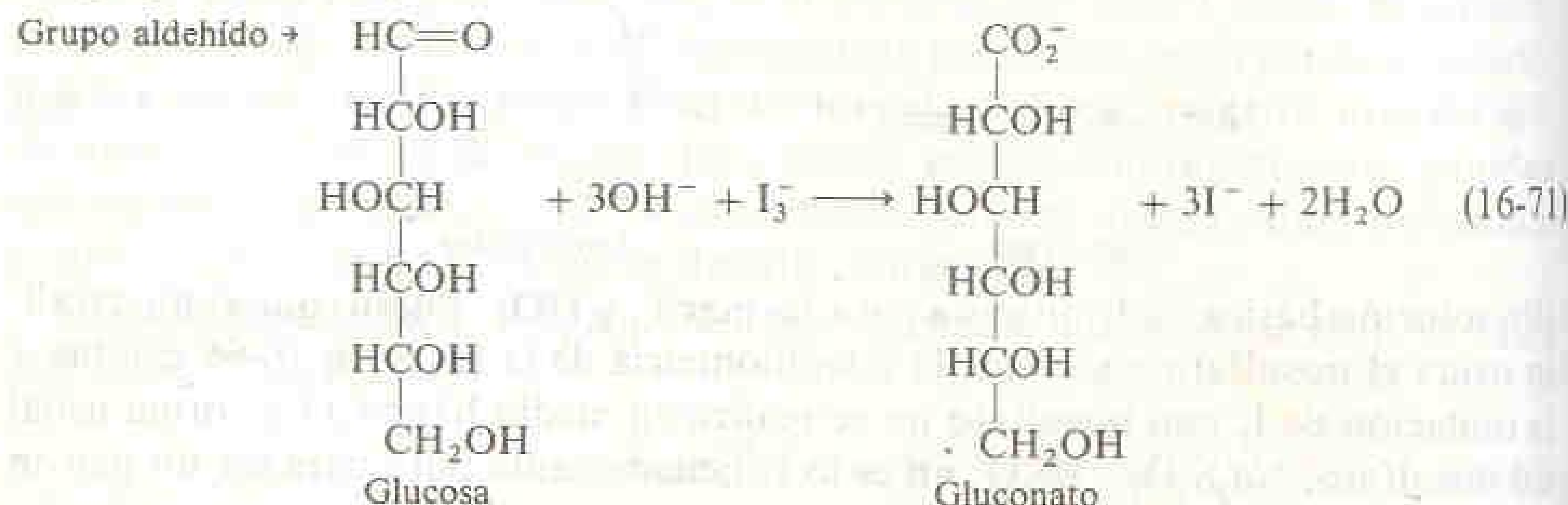
El tiosulfato de sodio anhidro puede prepararse a partir del pentahidrato, y es un patrón primario satisfactorio.† Se prepara hirviendo a reflujo 21 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ con 100 mL de metanol durante 20 minutos. La sal anhidra se filtra, se lava con 20 mL de metanol y se seca a 70°C durante 30 minutos.

Aplicaciones Analíticas del Yodo

Los agentes reductores pueden titularse directamente con I_3^- patrón en presencia de almidón. La aparición del intenso color azul del complejo yodo-almidón marca el punto final de la reacción. Como ejemplo puede mencionarse la determinación yodimétrica de la vitamina C:



En algunos casos se utiliza un exceso de I_3^- patrón para que la reacción se complete, como en el análisis de la glucosa o de otros azúcares reductores (azúcares con un grupo aldehído).



La Reacción 16-71 se efectúa en medio básico, que luego se acidifica; el exceso de I_3^- se titula por retroceso con el tiosulfato patrón. En la Tabla 16-4 se presentan ejemplos de determinaciones yodimétricas.

Agente oxidante + $3I^-$ → I_3^-

Los agentes oxidantes pueden hacerse reaccionar con un exceso de I^- para formar I_3^- (Tabla 16-5). La determinación yodimétrica se completa titulando el I_3^- liberado con tiosulfato patrón. El almidón se añade justo antes del punto final. En el recuadro 16-1 se describe una titulación yodimétrica utilizada para establecer la composición de *superconductores* de alta temperatura.

Determinación de Compuestos Orgánicos con Ácido Peryódico

H_5IO_6: ácido paraperyódico

IO_4^-: metaperyodato

El ácido peryódico es un potente agente oxidante que en diferentes condiciones existe como *ácido paraperyódico* (H_5IO_6), *ácido metaperyódico* (HIO_4) y otras formas con grado de protonación variable de estos ácidos. El metaperyodato de sodio ($NaIO_4$), se utiliza habitualmente para preparar soluciones que se estandarizan agregando un exceso de KI en soluciones de pH controlado con bicarbonato a pH 8 o 9:

$$IO_4^- + 3I^- + H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + I_3^- + 2OH^- \qquad (16\text{-}72)$$

† A. A. Woolf, *Anal. Chem.*, **54**, 2134 (1982).

Tabla 16-4
Titulaciones con triyoduro patrón (titulaciones yodimétricas)

Especie determinada	Reacción de oxidación	Observaciones
As(III)	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Titulación directa con $I3_3^-$ en una solución de $NaHCO_3$.
Sb(III)	$SbO(O_2CCHOHCHOHCO_2)^- + H_2O \rightleftharpoons SbO_2(O_2CCHOHCHOHCO_2)^- + 2H^+ + 2e^-$	Titulación directa en una solución de $NaHCO_3$; se utiliza tartrato para enmascarar el As(III).
Sn(II)	$SnCl_4^{2-} + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{2-} + 2e^-$	El Sn(IV) se reduce a Sn(II) con granalla de Pb o de Ni en HCl 1 M y se titula en ausencia de oxígeno.
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4H^+ + 4e^-$	Se titula en una solución de $NaHCO_3$.
SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ $H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	A un exceso de I_3^- patrón en medio ácido diluido se añade SO_2 (o bien H_2SO_3, HSO_3^- o SO_3^{2-}); el I_3^- sin reaccionar se titula por retroceso con tiosulfato patrón.
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$	Se añade H_2S a un exceso de I_3^- en HCl 1 M y se titula por retroceso con tiosulfato.
Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, etc.	$M^{2+} + H_2S \rightarrow MS(s) + 2H^+$ $MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S + 2e^-$	Se precipita y se lava el sulfuro metálico. Se disuelve en HCl 3 M con I_3^- patrón en exceso y se titula por retroceso con tiosulfato.
Cisteína, glutatión, ácido tioglicólico, mercaptoetanol	$2\ RSH \rightleftharpoons RSSR + 2H^+ + 2e^-$	Se titula el tiocompuesto a pH 4 o 5 con I_3^-.
HCN	$I_2 + HCN \rightleftharpoons ICN + I^- + H^+$	Se titula en un medio tampón de carbonato-bicarbonato, y se utiliza $CHCl_3$ como indicador por extracción.
$H_2C{=}O$	$H_2CO + 3OH^- \rightleftharpoons HCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Se añade un exceso de I_3^- y NaOH a la solución problema. Después de cinco minutos, se añade HCl y se titula por retroceso con tiosulfato.
Glucosa (y otros azúcares reductores)	$RC(=O)H + 3OH^- \rightleftharpoons RCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Se añade un exceso de I_3^- y NaOH a la solución problema. Después de cinco minutos, se añade HCl y se titula por retroceso con tiosulfato.
Ácido ascórbico (vitamina C)	H_2O + (ácido ascórbico: HO, OH, O, =O, HO, HO) $\rightleftharpoons$ (OH, O, O, =O, O, HO, HO, OH) $+ 2H^+ + 2e^-$	Titulación directa con I_3^-.
H_3PO_3	$H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Titulación en $NaHCO_3$.

Tabla 16-5
Titulación del I_3^- producido por el analito (titulaciones yodométricas)

Especie analizada	Reacción	Observaciones
Cl_2	$Cl_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_3^-$	En ácido diluido.
$HOCl$	$HOCl + H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$	En H_2SO_4 0.5 M.
Br_2	$Br_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_3^-$	En ácido diluido.
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 9I^- \rightleftharpoons Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$	En H_2SO_4 0.5 M.
IO_3^-	$2IO_3^- + 16I^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6I_3^- + 6H_2O$	En HCl 0.5 M.
IO_4^-	$2IO_4^- + 22I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 8I_3^- + 8H_2O$	En HCl 0.5 M.
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 6I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 2I_3^- + 6H_2O$	La muestra se hace reaccionar con Mn^{2+}, NaOH y KI. Después de un minuto, se acidifica con H_2SO_4, y el I_3^- se titula.
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$	En H_2SO_4 1 M, con NH_4MoO_3 como catalizador.
O_3	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_3^- + H_2O$	Se hace burbujear O_3 en una solución de KI al 2% (p/p) neutra. Se añade H_2SO_4 y se titula.
NO_2^-	$2HNO_2 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2NO + I_3^- + 2H_2O$	El óxido nítrico se elimina (haciendo burbujear CO_2 generado *in situ*) antes de realizar la titulación de I_3^-.
As(V)	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$	En HCl 5 M.
Sb(V)	$SbCl_6^- + 3I^- \rightleftharpoons SbCl_4^- + I_3^- + 2Cl^-$	En HCl 5 M.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_3^-$	En solución neutra. Después se acidifica y se titula.
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$	Se utiliza NH_4HF_2 como tampón.
$Fe(CN)_6^{3-}$	$2Fe(CN)_6^{3-} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe(CN)_6^{4-} + I_3^-$	En HCl 1 M.
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 8H^+ + 15I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O$	En HCl 0.1 M.
MnO_2	$MnO_2(s) + 4H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_3^- + 2H_2O$	En H_3PO_4 o HCl 0.5 M.
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$	Para ocurrir, la reacción realizada en HCl 0.4 M requiere cinco minutos y es particularmente sensible a la oxidación con el aire.
Ce(IV)	$2Ce(IV) + 3I^- \rightleftharpoons 2Ce(III) + I_3^-$	En H_2SO_4 1 M.

El ion I_3^- liberado se titula con tiosulfato para terminar la estandarización.

En solución ácida, la reacción prosigue:

$$H_5IO_6 + 11I^- + 7H^+ \rightleftharpoons 4I_3^- + 6H_2O$$

Las soluciones de peryodato son particularmente útiles en el análisis de compuestos orgánicos (como los carbohidratos) que contienen los siguientes grupos funcionales:

hidróxilo adyacente a hidróxilo	amina adyacente a hidróxilo
carbonilo adyacente a hidróxilo	amina adyacente a carbonilo
carbonilo adyacente a carbonilo	

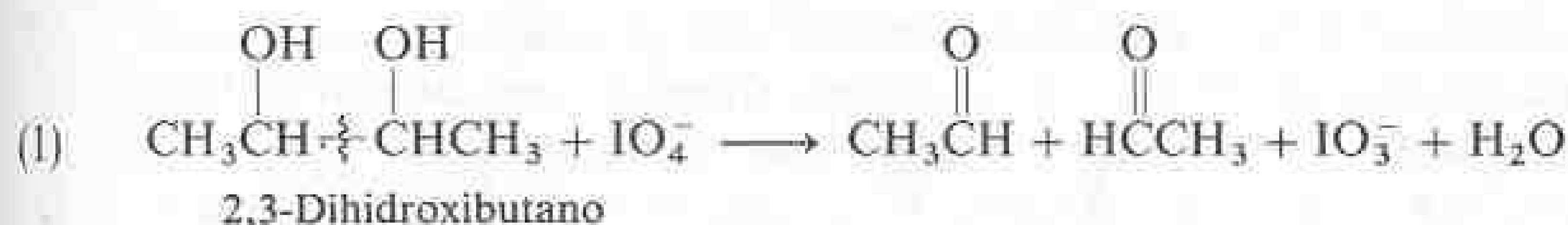
En esta oxidación, conocida como *reacción de Malaprade*, se rompe el enlace carbono-carbono entre dos grupos funcionales y ocurren los siguientes cambios:

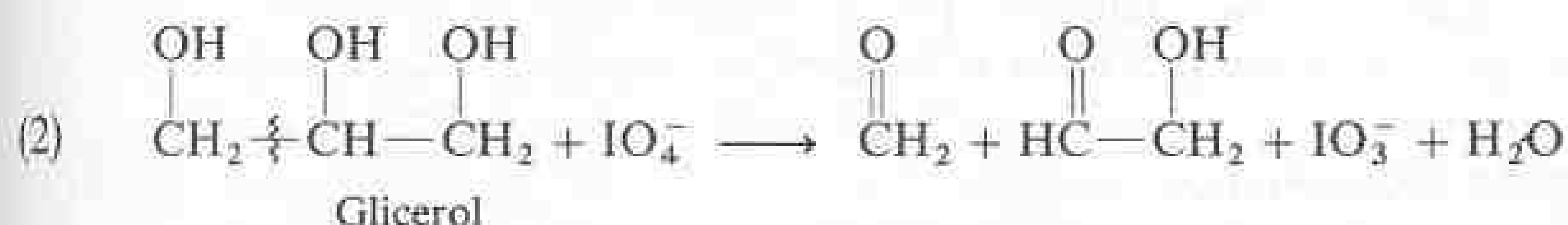
1. Un grupo hidróxilo se oxida a aldehído o cetona.
2. Un grupo carbonilo se oxida a ácido carboxílico.
3. Una amina se convierte en aldehído y amoniaco (o en una amina sustituida si el compuesto de partida es una amina secundaria).

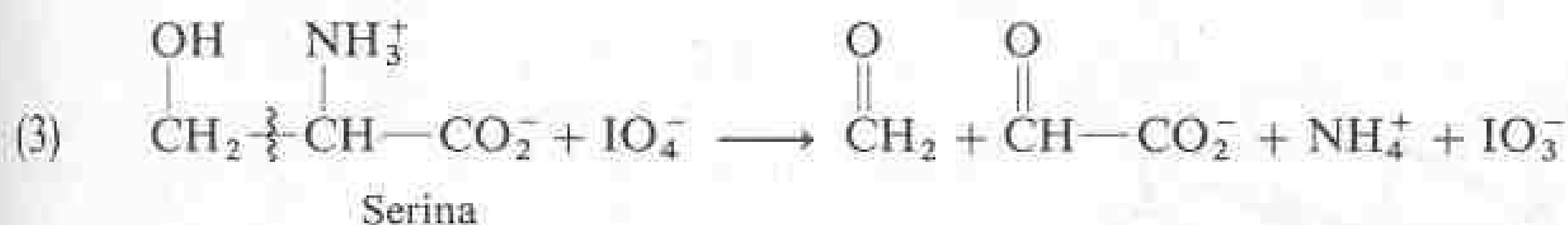
Cuando existen tres o más grupos funcionales adyacentes, la oxidación empieza cerca de un extremo de la molécula.

Las reacciones se realizan a temperatura ambiente por un tiempo aproximado de una hora en presencia de un exceso conocido de peryodato. A temperaturas más elevadas, ocurren otras reacciones de oxidación no específicas. Pueden agregarse solventes como metanol, etanol, dioxano o ácido acético a la solución acuosa para incrementar la solubilidad de los compuestos orgánicos que se hacen reaccionar. Después de que se completa la reacción, el peryodato que no reaccionó se determina mediante la Reacción 16-72, seguida por una titulación con tiosulfato del I_3^- liberado.

Algunos ejemplos de la reacción de Malaprade son:







Titulaciones con Agentes Reductores

En la mayoría de las titulaciones redox participa un agente titulante oxidativo. Los reactivos titulantes reductores son menos comunes debido a que suelen ser inestables en presencia de oxígeno atmosférico y, por lo tanto, deben conservarse en una atmósfera inerte. Como se dispone de un número menor de indicadores para las titulaciones con reductores, generalmente se recurre a la potenciometría para detectar el punto final. En la Secc. 17-4 se estudiará en qué forma pueden generarse agentes reductores in situ por reducción electrolítica de un precursor apropiado. Algunos reactivos que se utilizan para realizar titulaciones por reducción son Fe(II), Cr(II), Ti(III), $Hg_2(NO_3)_2$ y ácido ascórbico. Las soluciones de Fe(II) en H_2SO_4 1 M son estables frente al oxígeno atmosférico, y se utilizan para estandarizar oxidantes fuertes como MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, Ce(IV), Au(III) y V(V).

Generar un reactivo *in situ* significa que se produce en la misma solución en que se va a utilizar.

Se utiliza habitualmente $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ como patrón primario para preparar soluciones de Fe(II).

El ion cromoso, que se prepara por reducción de $K_2Cr_2O_7$ con H_2O_2, seguido de amalgama de cinc, es el agente reductor más fuerte de uso común en titulometría:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2(g) + 7H_2O \qquad (16\text{-}73)$$

$$2Cr^{3+} + Zn(Hg) \rightarrow 2Cr^{2+} + Zn^{2+} \qquad (16\text{-}74)$$

Para conservarse y durante su uso, la solución cromosa debe protegerse completamente del contacto con oxígeno. Puede estandarizarse titulando Cu(II) en HCl 6 M, lo que da por resultado Cu(I) y Cr^{3+}.

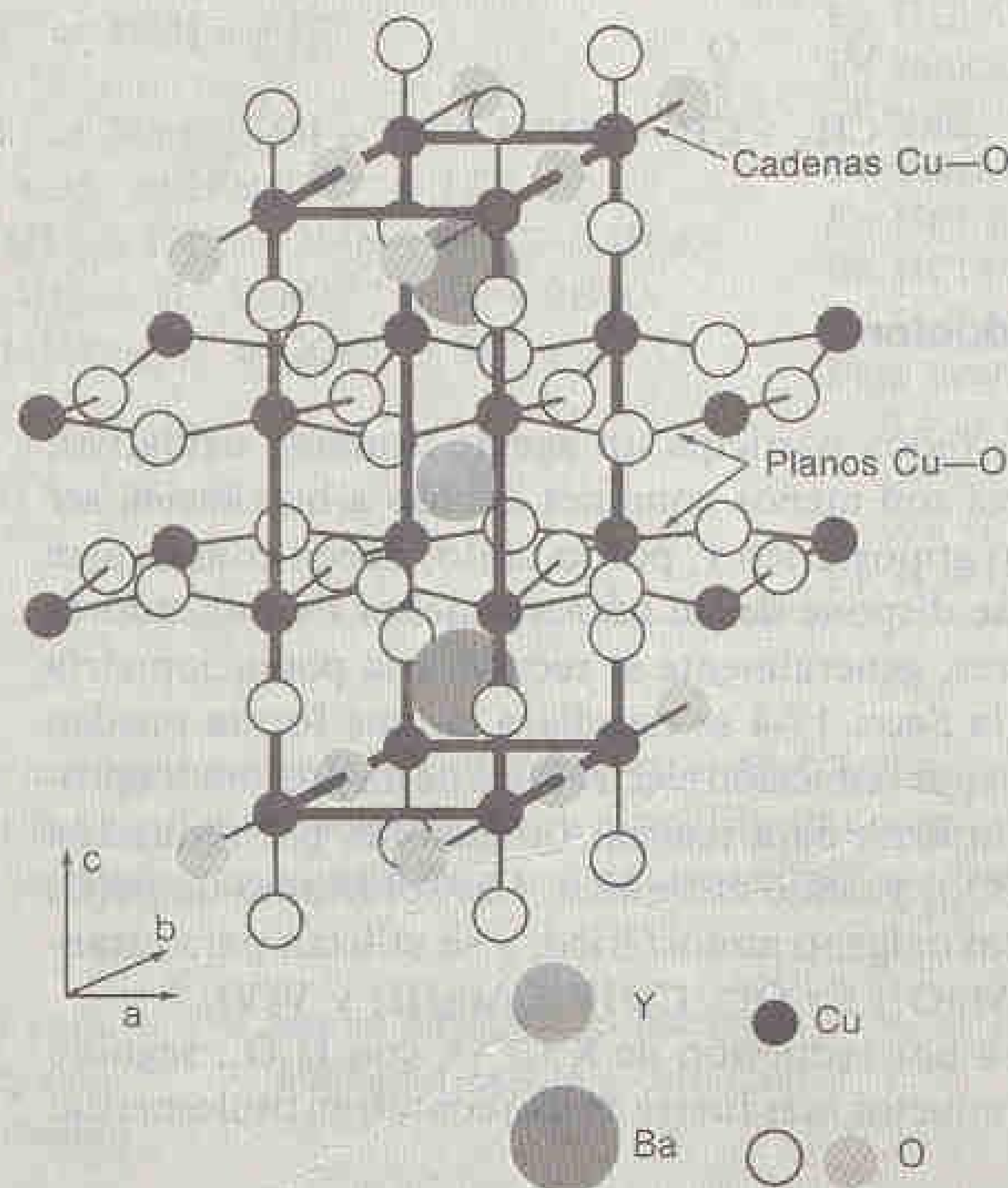
Algunas especies que pueden titularse con las soluciones titulantes de Cr(II) son $Fe(CN)_6^{3-}$, NO_3^-, CN^-, Fe(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Ag(I),

Recuadro 16-1 ANÁLISIS YODOMÉTRICO DE SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA

Un **superconductor** es un material que pierde toda resistencia eléctrica cuando se enfría por debajo de cierta temperatura crítica. Antes de 1987, todos los superconductores conocidos requerían ser enfriados a temperaturas cercanas a la del helio líquido (4 K), lo cual es costoso e impráctico para todas salvo unas cuantas aplicaciones. Una de estas aplicaciones importantes es el caso de los gigantescos electroimanes necesarios para la técnica de visualización con fines médicos llamada resonancia magnética nuclear. En tales electroimanes, los conductores ordinarios consumirían una enorme cantidad de energía eléctrica. Dado que en los superconductores la electricidad se desplaza sin encontrar resistencia, el potencial puede desconectarse de la bobina electromagnética una vez que se ha establecido la corriente. Esta puede entonces continuar fluyendo virtualmente toda la eternidad. El consumo de potencia (ecuación 14-8) es *cero* debido a que la resistencia es cero.

Si los superconductores pudieran funcionar a temperatura ambiente, serían posibles revolucionarias aplicaciones eléctricas. Un gran paso hacia este objetivo se dio cuando en 1987 se descubrieron *superconductores* de *alta temperatura* los cuales funcionan a temperaturas superiores a la del nitrógeno líquido (77 K). El nitrógeno líquido es un medio de enfriamiento mucho más económico que el helio líquido, así que ahora es posible contemplar muchas más aplicaciones de los superconductores.

Esta nueva era de los superconductores se inició con el descubrimiento[†] del óxido de itrio-bario-cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, cuya estructura cristalina se ilustra. Cuando se calienta, el material pierde con facilidad átomos de oxígeno de las cadenas Cu—O, y es posible observar cualquier composición entre $YBa_2Cu_3O_7$ e $YBa_2Cu_3O_6$.



Estructura del $YBa_2Cu_3O_7$, reproducida de G. F. Holland y A. M. Stacy, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 8 (1988). Cadenas de Cu—O corren a lo largo del eje cristalográfico *b*, y en el plano *a*–*b* yacen hojas bidimensionales de Cu—O. A alta temperatura, la pérdida de los átomos de oxígeno sombreados de las cadenas da por resultado la formación de $YBa_2Cu_3O_6$.

[†] El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura se detalla en K. A. Müller y J. G. Bednorz, *Science*, **237**, 1133 (1987), y en R. Pool, *Science*, **241**, 655 (1988).

Al principio se desconocía la proporción de oxígeno en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$. Y es que no hay nada obvio en la fórmula $YBa_2Cu_3O_7$, que representa un inusual conjunto de estados de oxidación. Los únicos estados de oxidación comunes de itrio y bario son Y^{3+} y Ba^{2+}, mientras que los estados comunes del cobre son Cu^{2+} y Cu^+. Si todo el cobre fuera Cu^{2+}, la fórmula del superconductor sería $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_3(O^{2-})_{6.5}$, con carga catiónica de +13 y carga aniónica de 13. Si estuviera presente Cu^2, el contenido de oxígeno sería menor de 6.5 por unidad fórmula. Para que la composición sea $YBa_2Cu_3O_7$, uno de los tres átomos de cobre debe describirse como Cu^{3+}, el cual es bastante raro. Formalmente, el $YBa_2Cu_3O_7$ puede considerarse $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_2(Cu^{3+})(O^{2-})_7$, con carga catiónica de +14 y carga aniónica de −14.

Para determinar el estado de oxidación del cobre, y de este modo deducir el contenido de oxígeno en el $YBa_2Cu_3O_x$, acudieron al rescate los químicos analíticos.† Un método yodométrico simple implica dos experimentos. En el experimento A, se disuelve $YBa_2Cu_3O_x$ en ácido diluido, en el cual el Cu^{3+} se convierte en Cu^{2+}. Por simplicidad, las ecuaciones se escriben para la fórmula $YBa_2Cu_3O_7$, pero podrían balancearse para $x \neq 7$ ‡.

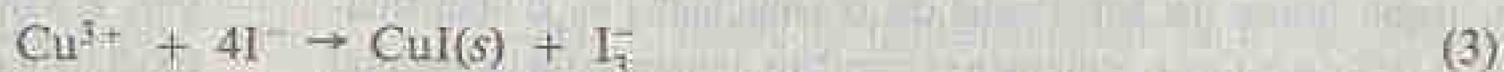
$$YBa_2Cu_3O_7 + 12H^+ \rightarrow Y^3 + 2Ba^{2+} + 3Cu^{2+} + 6H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (1)$$

El contenido total de cobre puede determinarse entonces por tratamiento con yoduro:

$$3Cu^{2+} + {}_{15/2}I^- \rightarrow 3CuI(s) + + {}_{3/2}I_3^- \quad (2)$$

y titulación del triyoduro liberado con tiosulfato patrón, como en la Reacción 16-66. Cada mol de Cu en el $YBa_2Cu_3O_7$ equivale a un mol de $S_2O_3^{2-}$ en el experimento A.

En el experimento B, el $YBa_2Cu_3O_x$ se disuelve en ácido diluido que contiene I^-. Cada mol de Cu^{3+} produce un mol de I_3^-, y cada mol de Cu^{2+} produce medio mol de I_3^-.



$$Cu^{3+} + 4I^- \rightarrow CuI(s) + I_3^- \quad (3)$$

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI(s) + I_3^- \quad (4)$$

Los moles de tiosulfato requeridos en el experimento A equivalen al total de moles de Cu en el superconductor. La diferencia de tiosulfato utilizado en los experimentos B y A indica el contenido de Cu^{3+}. A partir de esta diferencia es posible calcular el valor de x en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$. En el Experimento 25-11 se describe un procedimiento para este análisis.

Si bien es posible balancear las cargas catiónica y aniónica en la fórmula $YBa_2Cu_3O_7$ incluyendo Cu^{3+} en la fórmula, no hay pruebas de que realmente existan iones Cu^{3+} discretos en el cristal. Tampoco hay pruebas de que parte del oxígeno se encuentre en la forma de peróxido, O_2^{2-}, que también balancearía las cargas catiónica y aniónica. La mejor descripción del estado de valencia en el cristal sólido hace referencia a electrones y huecos deslocalizados en los planos y cadenas de Cu—O. De cualquier modo, la designación formal de Cu^{3+} y la química de las ecuaciones 1 a 4 describe con exactitud la química redox del $YBa_2Cu_3O_7$.

---

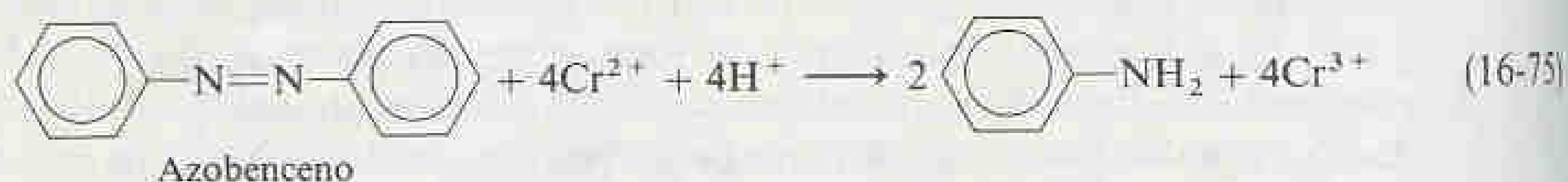
† D. C. Harris, M. E. Hills y T. A. Hewston, *J. Chem. Ed.*, **64**, 847 (1987). Este artículo incluye una demostración realizable en el laboratorio escolar sobre la levitación magnética en los superconductores. Diversos fabricantes ofrecen *kits* de demostración, como Sargent-Welch, 7400 N. Linder Ave., Skokie, IL 60077-1026.

‡ Experimentos con un superconductor enriquecido con ^{18}O demuestran que el O_2 que se libera en la reacción 1 proviene todo del sólido, no del solvente.

§ Un procedimiento yodométrico más sensible y elegante es el descrito por L. R. Morss, A. M. Kini, U. Geiser, A. Umezawa, G. W. Crabtree y K. D. Carlson, *Inorg. Chem.*, **26** 3237 (1987). El método de Appelman et al. puede modificarse agregando Br_2 patrón para analizar los superconductores con oxígeno en el intervalo de 6.0 a 6.5, en los cuales formalmente no hay Cu^{3+}, sino Cu^+.

R—NO_2: compuesto nitro
R—NO: compuesto nitroso
R—N = N—R: compuesto azo

Au(III), Hg(II), Sn(IV), Sb(V), Bi(III) y Se(IV). Los compuestos orgánicos nitro, nitroso y azo se reducen con rapidez a la temperatura ambiente a las aminas correspondientes.



El exceso de Cr(II) se titula por retroceso con Fe(III) patrón. El Ti(III) no es un agente reductor tan fuerte como el Cr(II), pero tiene aplicaciones similares como son las reacciones con los compuestos nitro, nitroso y azo.

Resumen

Las titulaciones redox se basan en reacciones de oxidorreducción entre el analito y el reactivo titulante. A veces son necesarias una oxidación química previa (con reactivos como $S_2O_8^{2-}$, AgO, $NaBiO_3$, H_2O_2 o $HClO_4$) o una reducción previa (con reactivos como $SnCl_2$, $CrCl_2$, SO_2, H_2S o un reductor metálico en una columna) para ajustar el grado de oxidación del analito antes de realizar la determinación. El punto final de una titulación redox suele detectarse con un indicador redox o por potenciometría. Para ser útil, el indicador debe tener un intervalo de transición ($= E°$(indicador) $\pm 0.059/n$ V) que abarque el cambio abrupto de potencial en la curva de titulación.

Cuanto más grande sea la diferencia entre los potenciales de reducción del analito y el titulante, tanto más notable es el punto final de la titulación o valoración. Las mesetas situadas antes y después del punto de equivalencia se centran cerca de los valores de $E°$(analito) y $E°$(titulante). Los cálculos relativos a la forma de las curvas de titulación entran en tres categorías naturales. Antes del punto de equivalencia se utiliza la semirreacción que implica al analito, debido a que tanto la concentración de la forma oxidada como la de la forma reducida del analito son fácilmente calculables. Después del punto de equivalencia, la semirreacción que implica al titulante se utiliza por las mismas razones. En el punto de equivalencia, ambas semirreacciones deben utilizarse simultáneamente para hallar el potencial.

Entre los reactivos titulantes oxidantes comunes se incluyen $KMnO_4$, Ce(IV) y $K_2Cr_2O_7$. El ácido peryódico es un oxidante que se utiliza específicamente para determinar reactivos orgánicos que tienen ciertos grupos funcionales contiguos (reacción de Malaprade). Un gran número de procedimientos se basan en la oxidación con I_3^- o en la titulación del I_3^- liberado en una reacción química. Las titulaciones con agentes reductores como Fe(II), Cr(II) o Ti(III) no son tan comunes, debido a que el reductor debe protegerse del contacto con el aire.

Terminología

amalgama *(amalgam)*
dismutación *(disproportionation)*
indicador redox *(redox indicator)*
oxidación previa *(preoxidation)*
reducción previa *(prereduction)*
superconductor *(superconductor)*
yodimetría *(iodimetry)*
yodometría *(iodometry)*

Ejercicios

16-A. Considere la titulación de 120.0 mL de Fe^{2+} 0.010 0 M (tamponados a pH 1.00) con $Cr_2O_7^{2-}$ 0.020 0 M. Calcule el potencial (con respecto a un ánodo de plata-cloruro de plata saturado de KCl) para los siguientes volúmenes de $Cr_2O_7^{2-}$ agregados: 0.100, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 9.00, 10.00, 10.10, 11.00, 12.00 mL. Trace la curva de titulación.

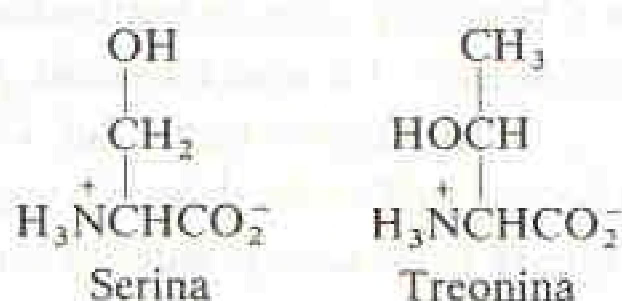
16-B. El vanadio (II) experimenta tres reacciones de oxidación por etapas:

$$V^{2+} \rightarrow V^{3+} \rightarrow VO^{2+} \rightarrow VO_2^+$$

Calcule el potencial (con respecto a un ánodo constituido por el E.C.S.) para cada uno de los siguientes volúmenes cuando 10.0 mL de V^{2+} 0.010 0 M se titulan con Ce(IV) 0.010 0 M en $HClO_4$ 1 M: 5.0, 15.0, 25.0 y 35.0 mL. Trace la curva de titulación.

16-C. De la Tabla 16-1, seleccione un indicador apropiado para localizar (a) el segundo punto final y (b) el tercer punto final de la titulación del Ejercicio 16-B. ¿Qué cambio de color se observaría en cada punto?

16-D. Una muestra de 128.6 mg de una proteína (P.M. 58 600) se trata con 2.000 mL de $NaIO_4$ 0.048 7 M para que reaccionen todos los residuos serina y treonina.



La solución se trata luego con un exceso de yoduro para transformar en yodo el peryodato que no reaccionó (ecuación 16-72). La titulación del yodo requiere 823 μL de tiosulfato 0.098 8 M.

(a) Escriba reacciones balanceadas para las reacciones entre IO_4^- y serina e IO_4^- y treonina.
(b) Calcule el número de residuos serina y treonina por molécula de proteína. Redondee al valor entero más cercano.
(c) ¿Cuántos miligramos de As_4O_6 (P.F. 395.68) se necesitarían para reaccionar con el I_3^- liberado en este experimento?

Problemas

A16-1. ¿Cuál es la diferencia entre la *reacción de titulación* y la(*s*) *reacción*(*es*) de celda en una titulación potenciométrica?

A16-2. Considere la titulación de la Fig. 16-2.
(a) Escriba la reacción de titulación balanceada.
(b) Exprese dos semirreacciones diferentes para el electrodo indicador.
(c) Plantee dos ecuaciones de Nernst diferentes para la reacción global de celda.
(d) Calcule E para los siguientes volúmenes de Ce^{4+}: 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 49.0, 50.0, 51.0 y 60.0 mL. Compare sus resultados con los de la Fig. 16-2.

A16-3. En la Fig. 16-4, la parte de la curva de titulación anterior al punto de equivalencia del Sn^{2+} (entre 0 y 50 mL) puede calcularse utilizando la ecuación de Nernst para la reacción 16-38. La parte de la curva de titulación entre 50 y 100 mL depende sólo de la Reacción 16-21. Calcule E para los siguientes volúmenes de IO_3^- y compare sus resultados con los de la figura: 20.0, 25.0, 60.0, 75.0, 100.0 y 110.0 mL. En el Problema 16-16 puede consultarse la forma de manejar el primer punto de equivalencia (50 mL).

A16-4. De la Tabla 16-1, seleccione indicadores apropiados para localizar el punto final de la reacción de la Fig. 16-3. Señale los cambios de color que deben observarse.

A16-5. Una solución de I_3^- se estandariza titulando una solución recién preparada de óxido arsenioso (As_4O_6, P.F. 395.683). La titulación de 25.00 mL de una solución que se prepara disolviendo 0.366 3 g de As_4O_6 en un volumen de 100.0 mL consume 31.77 mL de I_3^-.
(a) Calcule la molaridad de la solución de I_3^-.
(b) ¿Importa si el indicador almidón se añade al principio o cerca del punto final de la titulación?

A16-6. Explique los términos *oxidación previa* y *reducción previa*. ¿Por qué es importante destruir los reactivos utilizados para estos fines?

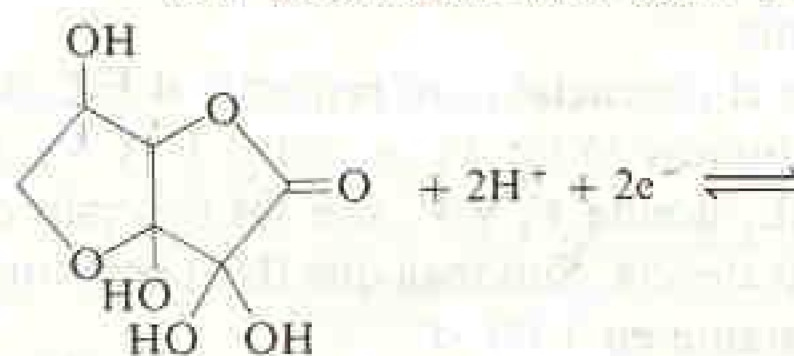
A16-7. ¿Qué es un reductor de Jones y para qué sirve?

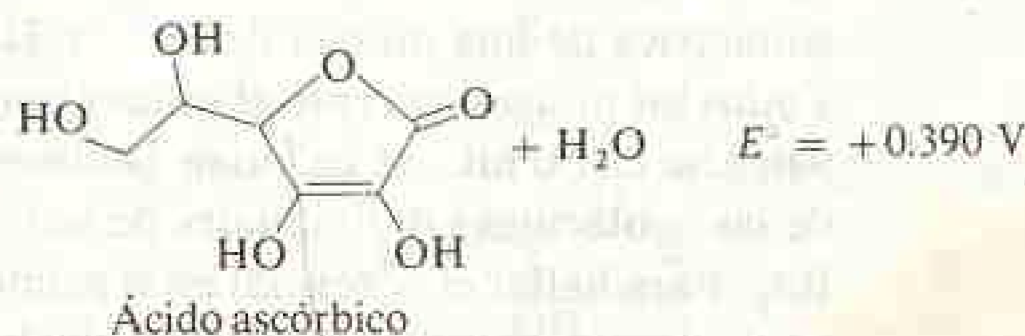
A16-8. Escriba semirreacciones balanceadas en las que el MnO_4^- actúe como oxidante a (a) pH = 0, (b) pH = 10, (c) pH = 15.

A16-9. Enumere tres formas de estandarizar las soluciones de triyoduro.

16-10. Calcule el potencial (con respecto al E.C.S.) en cada punto indicado para la titulación de 25.00 mL de Cr^{2+} 0.020 00 M con Fe^{3+} 0.010 00 M: 5.00, 25.00, 50.00 y 100.00 mL.

16-11. Suponga que 50 mL de Fe^{3+} 0.20 8 M se titulan con ácido ascórbico 0.017 3 M a pH 1.00.





El potencial se mide con un cátodo de Pt y el E.C.S. como ánodo.

(a) Escriba la ecuación balanceada para la reacción de titulación.

(b) Plantee dos ecuaciones balanceadas para describir las reacciones de celda (en esta pregunta se piden dos reacciones globales y no dos semirreacciones).

(c) Calcule el potencial después de que se han agregado 50.0 mL de reactivo titulante.

(d) Calcule el potencial en el punto de equivalencia.

16-12. Suponga que se titulan 50.0 mL de Fe^{2+} 0.050 0 M con MnO_4^- 0.050 0 M en una solución tamponada a pH 1.00. Calcule el potencial (con respecto al E.C.S.) después de la adición de los siguientes volúmenes de MnO_4^-: 2.00, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 9.00, 9.90, 10.00, 10.10, 11.00 y 13.00 mL. Trace la curva de titulación.

16-13. Una solución que contiene 50.0 mL de UO_2^{2+} 0.050 M en HCl 1 M se titula con Sn^{2+} 0.100 M, y se mide el potencial con un electrodo de platino con respecto a un electrodo de plata-cloruro de plata empleado como ánodo. La ecuación de la reacción *no balanceada* es

$$UO_2^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow U^{4+} + Sn^{4+}$$

(a) Calcule el potencial cuando se han agregado 35.0 mL de Sn^{2+}.

(b) Calcule el potencial en el punto de equivalencia.

16-14. Suponga que el reactivo IO_3^- 0.010 0 M de la Fig. 16-4 se reemplaza por $Cr_2O_7^{2-}$ 0.010 0 M. Calcule el potencial en los siguientes volúmenes: $\frac{1}{2}V_e$, $\frac{3}{2}V_e$, $2V_e$ y $3V_e$. (V_e es el volumen del primer punto de equivalencia.)

16-15. Una solución constituida por una mezcla de UO_2^+ y Fe^{2+} en $HClO_4$ 1 M se titula con $KMnO_4$ 0.009 87 M.

(a) Escriba las ecuaciones balanceadas de las dos reacciones de titulación en el orden en que ocurren.

(b) Los dos puntos finales potenciométricos se observan a 12.73 y 31.21 mL. Calcule las molaridades de UO_2^+ y Fe^{2+} en la solución problema.

(c) Calcule el potencial (con respecto al E.C.S.) en los puntos $\frac{1}{2}V_1$, $V_1 + \frac{1}{2}V_2$, V_2 y $V_2 +$ 1.00 mL, donde V_1 y V_2 son los dos puntos de equivalencia. Suponga que $[H^+]$ permanece constante en 1.00 M.

16-16. El Problema A16-3 trata sobre la titulación potenciométrica de una mezcla de Sn^{2+} y Tl^+ con IO_3^-. Todos los puntos, excepto el primer punto de equivalencia en 50 mL, se calculan fácilmente a partir de las titulaciones individuales de Sn^{2+} y Tl^+ con IO_3^-. Para hallar el potencial en el primer punto de equivalencia, se utiliza el artificio algebraico de sumar las ecuaciones de Nernst para las semirreacciones del talio y el estaño:

$$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+ \qquad E^\circ = 0.77\ V$$

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad E^\circ = 0.139\ V$$

$$E_+ = 0.77 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Tl^+]}{[Tl^{3+}]}$$

$$E_+ = 0.139 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$2E_+ = 0.909 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Sn^{2+}][Tl^+]}{[Sn^{4+}][Tl^{3+}]} \qquad \text{(a)}$$

En el primer punto de equivalencia, esencialmente todo el Sn^{2+} ha sido oxidado a Sn^{4+} por el yodato, y virtualmente nada del Tl^+ ha reaccionado. El Sn^{4+} y el Tl^+ tendrán el siguiente equilibrio, en el que se producen pequeñas cantidades iguales de Sn^{2+} y Tl^{3+}:

$$Sn^{4+} + Tl^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + Tl^{3+}$$

Las bajas concentraciones desconocidas de Sn^{2+} y Tl^{3+} son iguales entre sí en el primer punto de equivalencia, y pueden cancelarse en la ecuación de Nernst combinada (a) anterior. Dado que se conocen las concentraciones de todas las especies restantes en la ecuación, es posible calcular el potencial en el punto de 50 mL. Realice este cálculo y compare su respuesta con la de la Fig. 16-4.

16-17. Suponga que 25 mL de U^{4+} 0.010 0 M a pH 1.00 se oxidan a UO_2^{2+} con $Br_2(aq)$ 0.005 00 M. Calcule el potencial (con respecto al E.C.S. como ánodo) después de añadir 10.0, 50.0 y 51.0 mL de Br_2.

16-18. ¿Sería un indicador adecuado el índigo de tetrasulfonato para titular $Fe(CN)_6^{4-}$ con Tl^{3+}?

16-19. Sería un indicador apropiado el *tris*(2,2′-bipiridina) de hierro para la titulación de Sn^{2+} con $Mn(EDTA)^-$?

16-20. Suponga que 100.0 mL de una solución constituida por Fe^{2+} 0.100 M y tris(1,10-fenantrolina)Fe(II) (ferroína) 0.005 00 M se titula con Ce^{4+} 0.050 0 M. Calcule el potencial (con respecto al E.C.S. como ánodo) para los siguientes volúmenes de Ce^{4+} agregados: 1.00, 10.00, 100.0, 190.0, 199.0, 201.0, 205.0, 209.0, 210.0, 211.0 y 220.0 mL. Suponga que el medio de reacción contiene $HClO_4$ 1 M. Trace la curva de titulación. ¿Puede decirse que la ferroína es un indicador apropiado para la titulación de Fe^{2+} con Ce^{4+}?

16-21. *Determinación yodométrica de un superconductor de alta temperatura*. Se aplica el procedimiento del Recuadro 16-1 para hallar el estado de oxidación efectivo del cobre, y por tanto el número de átomos de oxígeno, en la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-z}$, donde z varía de 0 a 0.5.

(a) En el experimento A del Recuadro 16-1, 1.00 g de superconductor requiere 4.55 mmol de $S_2O_3^{2-}$. En el experimento B, 1.00 g de superconductor requiere 5.68 mmol de $S_2O_3^{2-}$. Calcule el valor de z en la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ (P.F. 666.246 − 15.999 4 z).

(b) *Propagación de la incertidumbre*. En varias repeticiones del experimento A, se requirieron 4.55 (±0.10) mmol de $S_2O_3^{2-}$ por gramo de $YBa_2Cu_3O_{7-z}$. En el experimento B, la cantidad requerida fue 5.68 (±0.05) mmol de $S_2O_3^{2-}$ por gramo. Calcule la incertidumbre de x en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$.

16-22. La forma oxidada y la reducida de una enzima que participa en la catálisis de una reacción redox difieren en dos electrones. La forma oxidada de la enzima se mezcla a pH 7 con la forma oxidada de un indicador redox cuyas dos formas difieren en un electrón. La mezcla se protege con una atmósfera inerte y se reduce parcialmente con ditionito de sodio. La composición en el equilibrio de la mezcla se determina mediante un análisis espectrofotométrico:

Enzima(oxidada)	4.2×10^{-5} M
Indicador(oxidado)	3.9×10^{-5} M
Enzima(reducida)	1.8×10^{-5} M
Indicador reducido	5.5×10^{-5} M

Sabiendo que para el indicador $E^{\circ\prime} = -0.187$ V, halle $E^{\circ\prime}$ de la enzima.

16-23. A partir de los siguientes potenciales de reducción

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ = 0.535 \text{ V}$$

$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ = 0.620 \text{ V}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^\circ = 0.535 \text{ V}$$

(a) Calcule la constante de equilibrio de la reacción $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

(b) Evalúe la constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

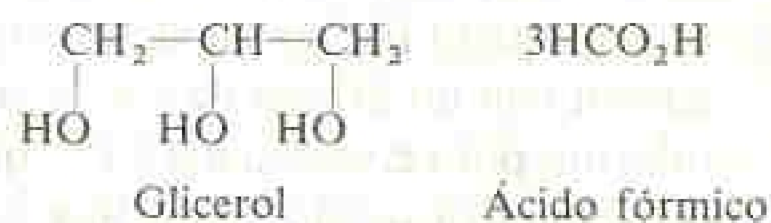
(c) Calcule la solubilidad (en g/L) del $I_2(s)$ en el agua.

16-24. Cuando se hacen pasar 25.00 mL de una solución problema a través de un reductor de Jones, el ion molibdato (MoO_4^{2-}) se convierte en Mo(III). El filtrado requiere 16.43 mL de $KMnO_4$ 0.010 33 M para alcanzar el punto final, de color púrpura.

$$MnO_4^- + Mo^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + MoO_2^{2+}$$

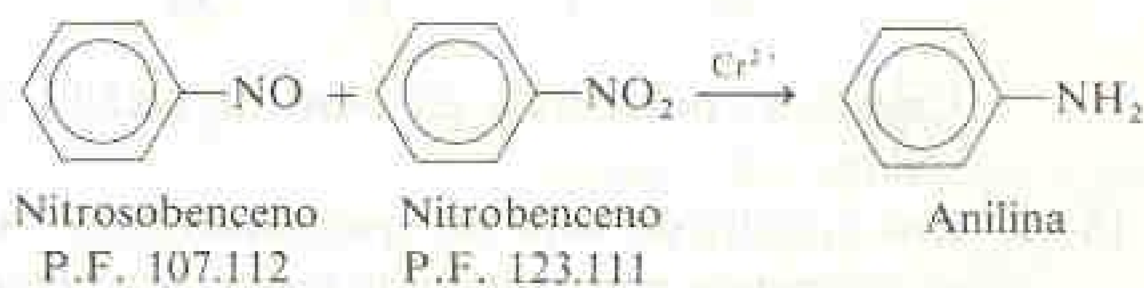
Para el blanco se requieren 0.04 mL. Halle la molaridad del molibdato en la solución problema.

16-25. Una solución acuosa de glicerol que pesa 100.0 mg se hace reaccionar con 50.0 mL de Ce(IV) 0.083 7 M en $HClO_4$ 4 M a 60°C durante 15 minutos, con el fin de oxidar el glicerol a ácido fórmico:



Para alcanzar el punto final con la ferroína, en la titulación del exceso de Ce(IV) se requieren 12.11 mL de Fe(II) 0.044 8 M. ¿Cuál es el porcentaje en peso de glicerol en la solución problema?

16-26. Una mezcla de nitrobenceno y nitrosobenceno que pesa 24.43 mg se titula con Cr^{2+} para formar anilina:

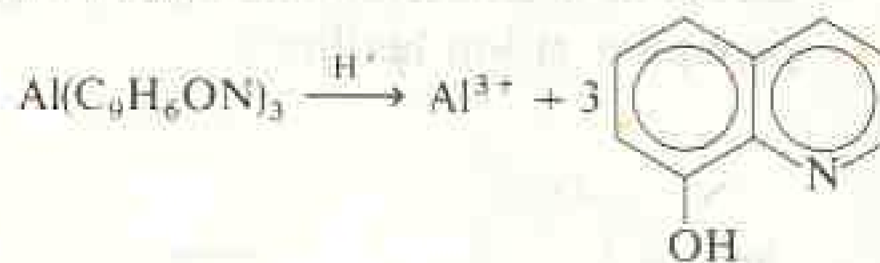


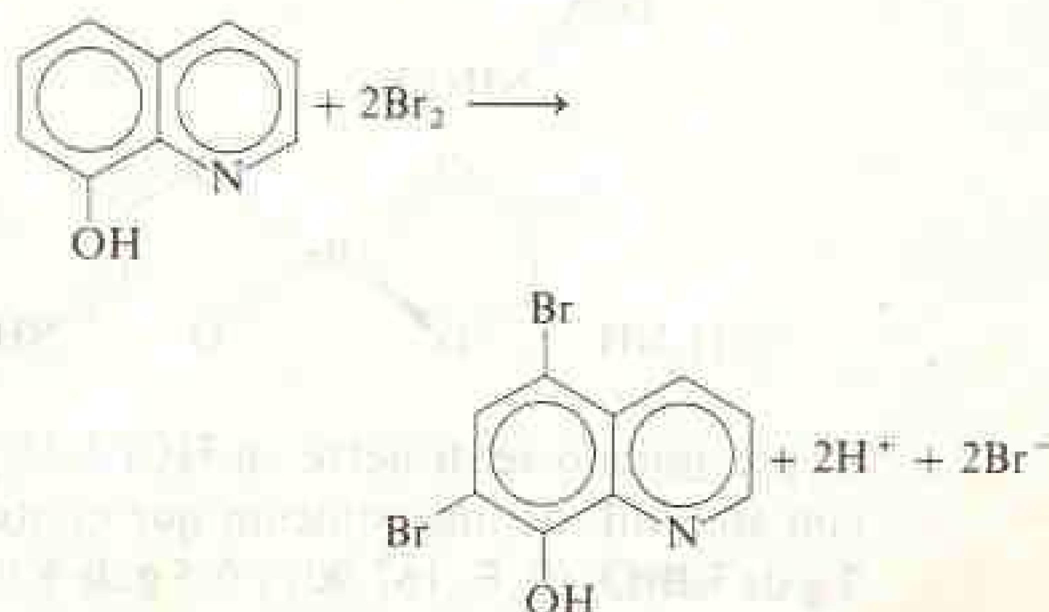
Para alcanzar un punto final potenciométrico, se requieren 21.57 mL de Cr^{2+} 0.050 00 M. Halle el porcentaje en peso de nitrosobenceno en la mezcla.

16-27. El bromato de potasio, $KBrO_3$, es un buen patrón primario para generar Br_2 en soluciones ácidas:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2(aq) + 3H_2O$$

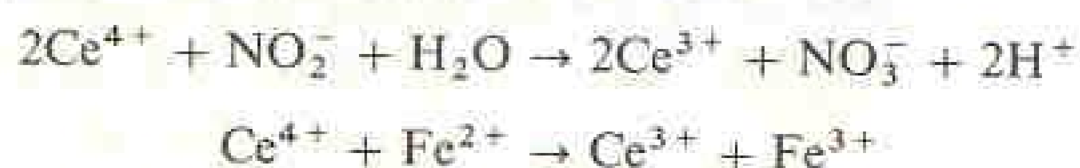
El Br_2 formado puede utilizarse para la determinación de numerosos compuestos orgánicos insaturados. El Al^{3+} se determina como sigue: Una solución problema se hace reaccionar con 8-hidroxiquinolina (oxina) a pH 5 para precipitar oxinato de aluminio, $Al(C_9H_6ON)_3$. El precipitado se lava y se disuelve en HCl caliente que contiene un exceso de KBr, y se añaden 25.00 mL de $KBrO_3$ 0.020 00 M.





El exceso de Br_2 se reduce con KI, el cual se convierte en I_3^-. Para titular el I_3^- formado hasta el punto final detectado con almidón se requieren 8.83 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.051 13 M. ¿Cuántos miligramos de Al se encontraban en la solución problema?

16-28. El ion nitrito (NO_2^-) puede determinarse por oxidación con un exceso de Ce^{4+}, seguida de una titulación por retroceso del Ce^{4+} que no reaccionó. Una muestra sólida de 4.030 g que sólo contiene $NaNO_2$ y $NaNO_3$ se disuelve en 500.0 mL de agua. Una muestra de 25.00 mL de esta solución se hace reaccionar con 50.0 mL de Ce^{4+} 0.118 6 M en medio ácido fuerte durante cinco minutos, y el exceso de Ce^{4+} se titula por retroceso con 31.13 mL de sulfato ferroso amónico 0.042 89 M.



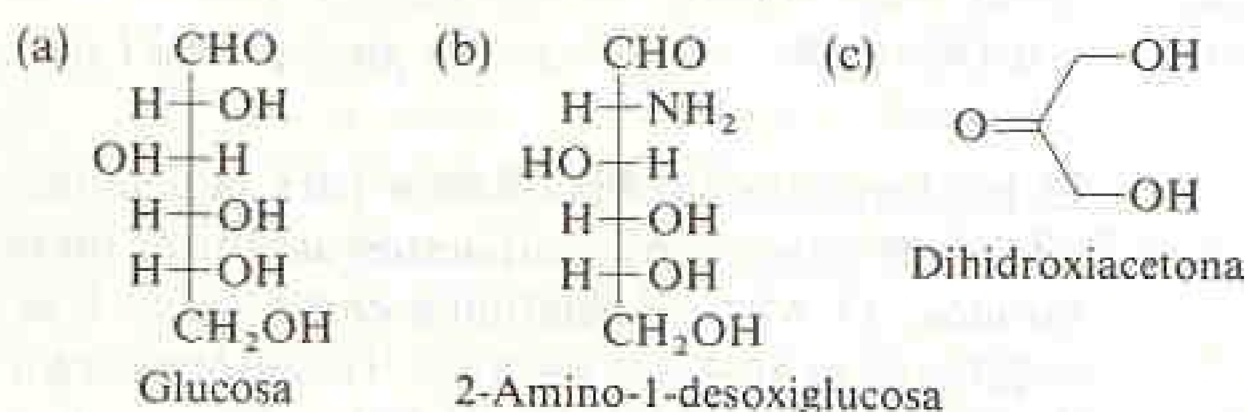
$$2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+$$

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

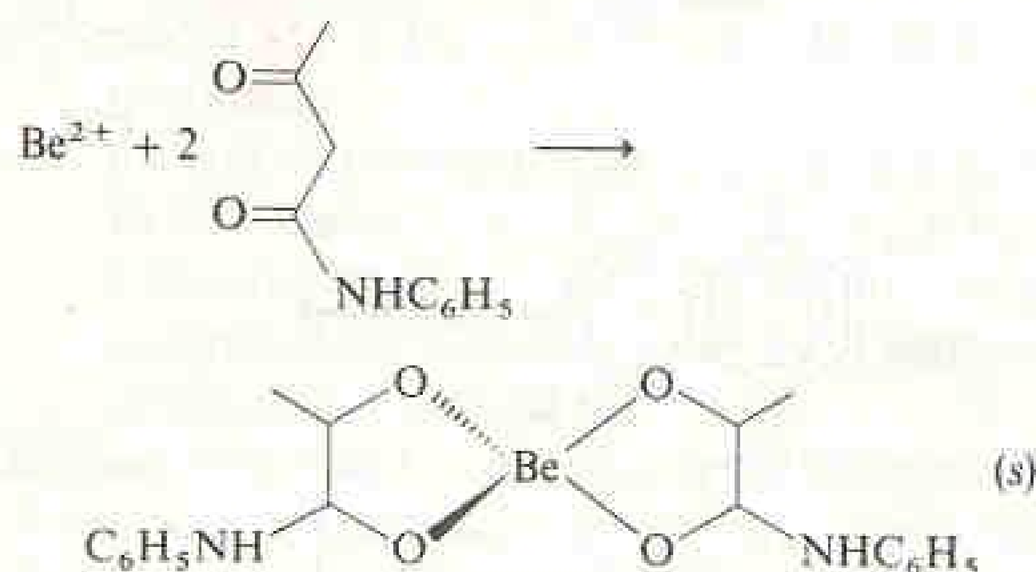
Calcule el porcentaje en peso de $NaNO_2$ en el sólido.

16-29. Una muestra de 50.00 mL que contiene La^{3+} se hace reaccionar con oxalato de sodio para precipitar $La_2(C_2O_4)_3$, el cual se lava, se disuelve en ácido y se titula con 18.04 mL de $KMnO_4$ 0.006 363 M. Calcule la molaridad del La^{3+} en la muestra problema.

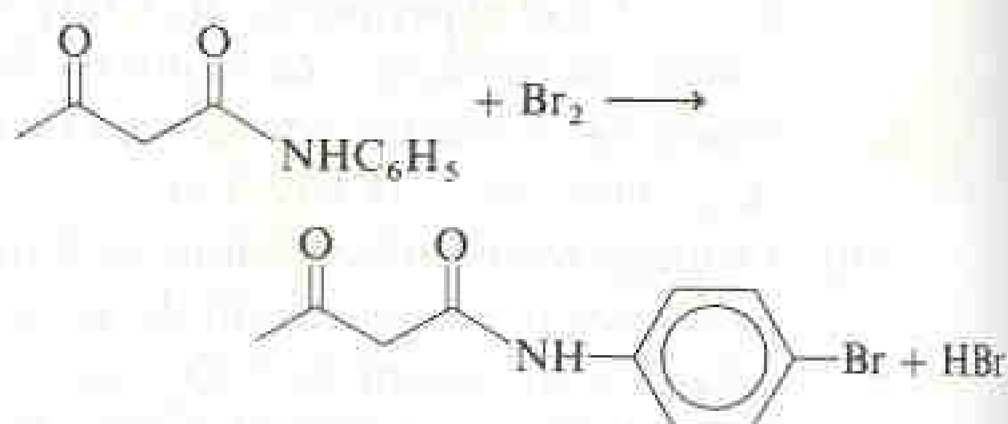
16-30. Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones del peryodato (IO_4^-) con



16-31. Una solución que contiene Be y varios otros metales se trata con un exceso de EDTA para *enmascarar* los demás metales. A continuación se añade un exceso de acetoacetanilida a pH 7.5 y a 50°C para precipitar el ion berilio:



El precipitado se disuelve en HCl 6 M y se trata con 50.0 mL de una solución que contiene 0.139 2 g de $KBrO_3$ (P.F. 167.00) y 0.5 g de KBr. El bromo producido por estos reactivos reacciona con la acetoacetanilida como sigue:



Después de cinco minutos, el exceso de Br_2 se destruye por adición de 2 g de KI (P.F. 166.00). El I_2 producido por el Br_2 requiere 19.18 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.050 00 M. Calcule la masa (en mg) de Be en la solución de partida.

16-32. Una titulación sensible de cantidades muy pequeñas de Bi^{3+} se basa en la secuencia siguiente:[†]

1. Bi^{3+} es precipitado por $Cr(SCN)_6^{3-}$:

$$Bi^{3+} + Cr(SCN)_6^{3-} \rightarrow Bi[Cr(SCN)_6](s) \quad \text{(a)}$$

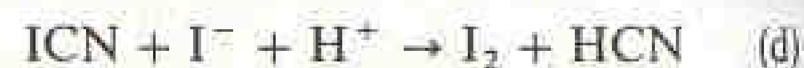
2. El precipitado se filtra, se lava y se trata con bicarbonato para liberar $Cr(SCN)_6^{3-}$:

$$Bi[Cr(SCN)_6] + HCO_3^- + H_2O \rightarrow (BiO)_2CO_3(s) + Cr(SCN)_6^{3-} + H^+ \quad \text{(b)}$$

3. Se agrega I_2 al filtrado después de eliminar el $(BiO)_2CO_3(s)$:

$$Cr(SCN)_6^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + ICN + I^- + H^+ + Cr^{3+} \quad \text{(c)}$$

4. Por acidificación a pH 2.5, se forma HCN:



$$ICN + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + HCN \quad \text{(d)}$$

5. En esta mezcla, el I_2 se extrae con cloroformo. A continuación se añade un exceso de agua de bromo a la fase acuosa para transformar el yoduro a yodato y el HCN a BrCN:

$$Br_2 + I^- + H_2O \rightarrow IO_3^- + H^+ + Br^- \quad \text{(e)}$$

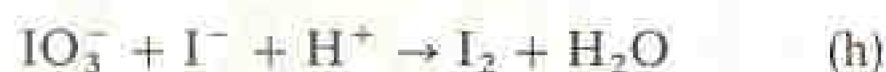
$$Br_2 + HCN \rightarrow BrCN + H^+ + Br^- \quad \text{(f)}$$

6. El exceso de bromo se destruye con ácido fórmico:

$$Br_2 + HCO_2H \rightarrow Br^- + CO_2 + H^+ \quad \text{(g)}$$

[†] G. A. Parker, *J. Chem. Ed.*, **57**, 721 (1980).

7. La adición de un exceso de I^- produce I_2:



$$IO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O \qquad \text{(h)}$$

$$BrCN + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + HCN + Br^- \qquad \text{(i)}$$

8. Finalmente, el yodo se titula con una solución patrón de tiosulfato de sodio.

Demuestre que por cada mol de Bi^{3+} que se determina se requieren 228 moles de tiosulfato.

16-33. El ion cromoso (Cr^{2+}) se titula con clorato, ClO_3^-, a pH = −0.30 utilizando Pt y un electrodo de plata-cloruro de plata saturado. La reacción de titulación no balanceada es

$$Cr^{2+} + ClO_3^- \rightarrow Cr^{3+} + Cl^-$$

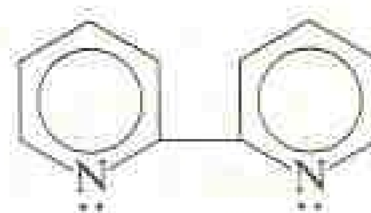
(a) Utilice sólo la información que sigue para hallar $E°$ de la semirreacción del clorato, y escriba la ecuación balanceada de esta semirreacción.

$$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O \quad E° = 1.458\ V$$

$$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- \quad E° = 1.360\ V$$

(b) Calcule E en el punto de equivalencia.

16-34. Se titulan 10 mL de $Fe(bipiridil)_3^{3+}$ 3.00 mM con ditionito de sodio, $Na_2S_2O_4$, 1.00 mM a pH 9.00, utilizando Pt y un electrodo de plata-cloruro de plata saturado. Calcule el potencial de celda que se espera observar cuando el volumen de reactivo titulante es 10% mayor que el volumen equivalente.



Bipiridilo
(también llamado 2,2-bipiridina)

17 Análisis Electrogravimétrico y Coulombimétrico

http://avibert.blogspot.com

Hasta ahora se ha visto la forma en que las reacciones electroquímicas *espontáneas* pueden adaptarse para aplicaciones analíticas. Es posible emplear mediciones potenciométricas con celdas galvánicas (en las cuales se permite que circule una corriente despreciable) para determinar las concentraciones de especies químicas en la celda. En las titulaciones redox, se aprovecha una reacción espontánea entre el analito y el reactivo titulante. En este capítulo y en el siguiente se examina cómo se utilizan en química analítica las reacciones redox *no espontáneas*, inducidas con una fuente eléctrica externa.

Este capítulo trata sobre las técnicas electrogravimétricas y coulombimétricas. En el **análisis electrogravimétrico**, el analito se deposita cuantitativamente como sólido en el cátodo o el ánodo. El incremento en la masa del electrodo permite medir directamente la cantidad de analito. Los **análisis coulombimétricos** se basan en la medición de la intensidad de la corriente y el tiempo requerido para que se complete una reacción química. Antes de estudiar estos métodos, es preciso examinar la forma en que cambia el potencial de una celda electroquímica cuando por ella circula una cantidad significativa de corriente.

La producción electrolítica de aluminio por el proceso Hall-Heroult consume la enorme cantidad de 4.5% de la electricidad generada en Estados Unidos. En una solución fundida de Al_2O_3 y criolita (Na_2AlF_6), el Al(III) se reduce a aluminio metálico en el cátodo de una celda en la que típicamente circula una corriente de 250 000 A. Este proceso fue inventado por Charles Hall en 1886 cuando tenía 22 años, justo después de graduarse en Oberlin College. [W. E. Haupin, *J. Chem. Ed.*, **60**, 279 (1983); N. C. Craig, *J. Chem. Ed.*, **63**, 557 (1986).]

Charles Martin Hall a la edad de 22 años. [Foto cortesía de Alcoa.]

17-1 ELECTRÓLISIS: SE HACE TRABAJAR A LOS ELECTRONES

La **electrólisis** es el proceso en el que una reacción se realiza en el sentido no espontáneo debido a la aplicación de una corriente eléctrica. Por ejemplo, la siguiente reacción tiene potencial estándar (o normal) de − 1.455 V, lo cual significa que es espontánea hacia la izquierda, no hacia la derecha.

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2(s) + H_2(g) + 2H^+ \qquad E° = -1.458\ V \qquad (17\text{-}1)$$

Supongamos que se desea impulsar esta reacción hacia la *derecha* en una solución que contiene Pb^{2+} + 5.00 mM, HNO_3 2.00 M y PbO_2 sólido, a una presión de 1.00 atm de $H_2(g)$. En estas condiciones, el potencial calculado es

$$E = E° - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{P_{H_2}[H^+]^2}{[Pb^{2+}]}$$

$$= -1.458 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{(1.00)(2.00)^2}{(5.00\times10^{-3})} = -1.544\ V \qquad (17\text{-}2)$$

Para la Reacción 17-1,

$$\Delta G = -nFE = -nF(-1.544\ V) = +\ 298\ kJ/mol$$

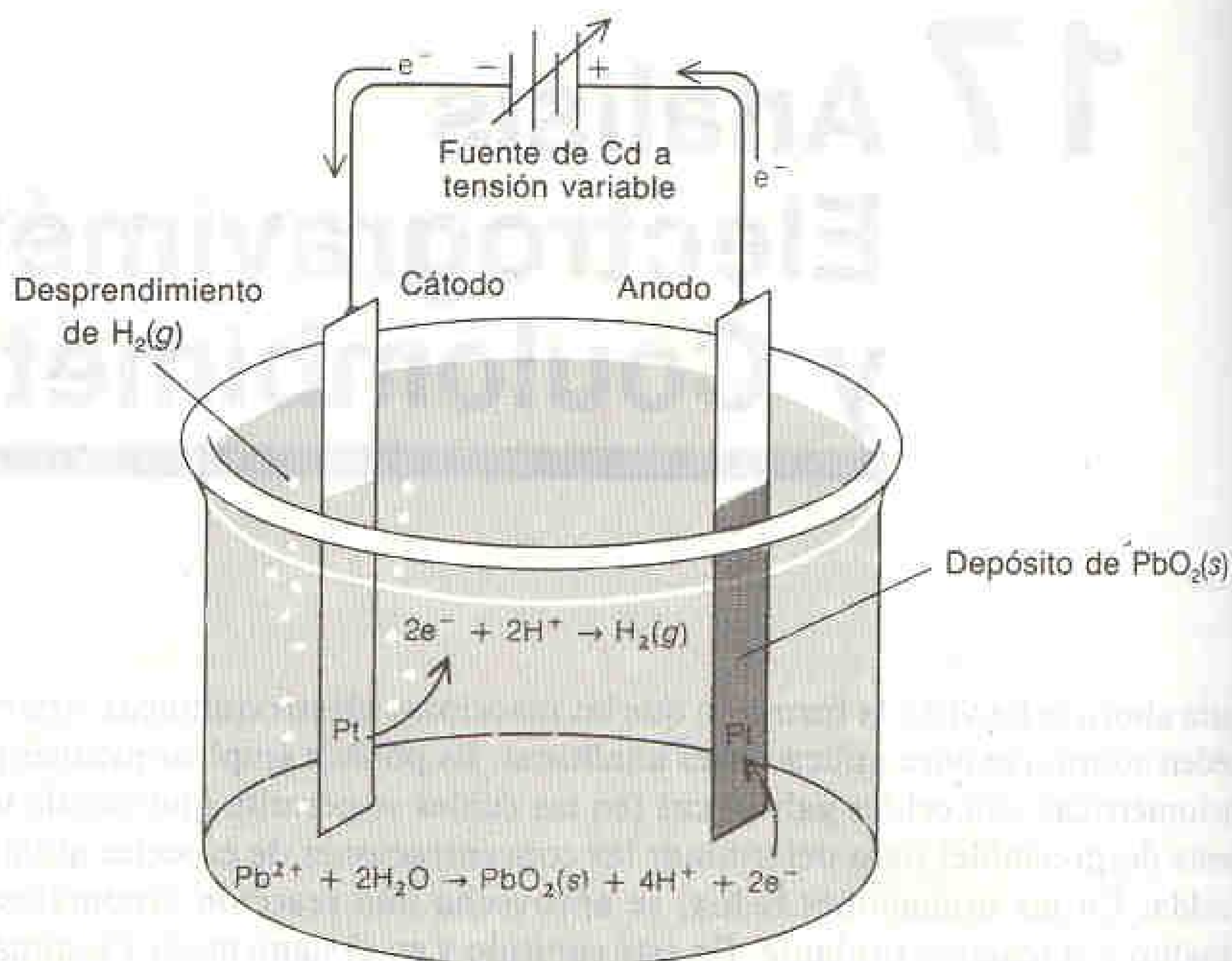


Figura 17-1
Electrólisis de Pb^{2+} en solución ácida. Se utilizará el símbolo ⫞|⊩ para representar una fuente de corriente directa a tensión variable.

Se predice que debe *aplicarse* una diferencia de potencial mayor de 1.544 V a la solución para hacer que la Reacción 17-1 se realice en el sentido indicado.

En la Fig. 17-1 se muestra cómo puede lograrse este propósito. Un par de electrodos de Pt se sumerge en la solución, y se les aplica una diferencia de potencial más positiva que 1.544 V mediante una fuente eléctrica externa. En el cátodo (donde ocurre la reducción), la reacción es

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad (17\text{-}3)$$

y en el ánodo (donde ocurre la oxidación), la reacción es

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \quad (17\text{-}4)$$

La reacción global es la Reacción 17-1.

Cuando una corriente I circula durante un tiempo t, la cantidad de electricidad (carga) q que ha pasado por cualquier punto del circuito es

$$\underset{\text{Coulombs}}{q} = \underset{\text{Amperes}}{I} \cdot \underset{\text{Segundos}}{t} \quad (17\text{-}5)$$

Amperes = coulombs/segundo

$F = 9.648\,530\,9 \times 10^4$ C/mol

Moles de electrones $= \dfrac{I \cdot t}{F}$

La cantidad de electrones (expresada en moles) es

$$\text{Moles de } e^- = \frac{\text{coulombs}}{\text{coulombs/mol}} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (17\text{-}5)$$

Si una especie requiere n electrones por molécula en su semirreacción redox, la cantidad de especie que habrá reaccionado en un tiempo t es simplemente

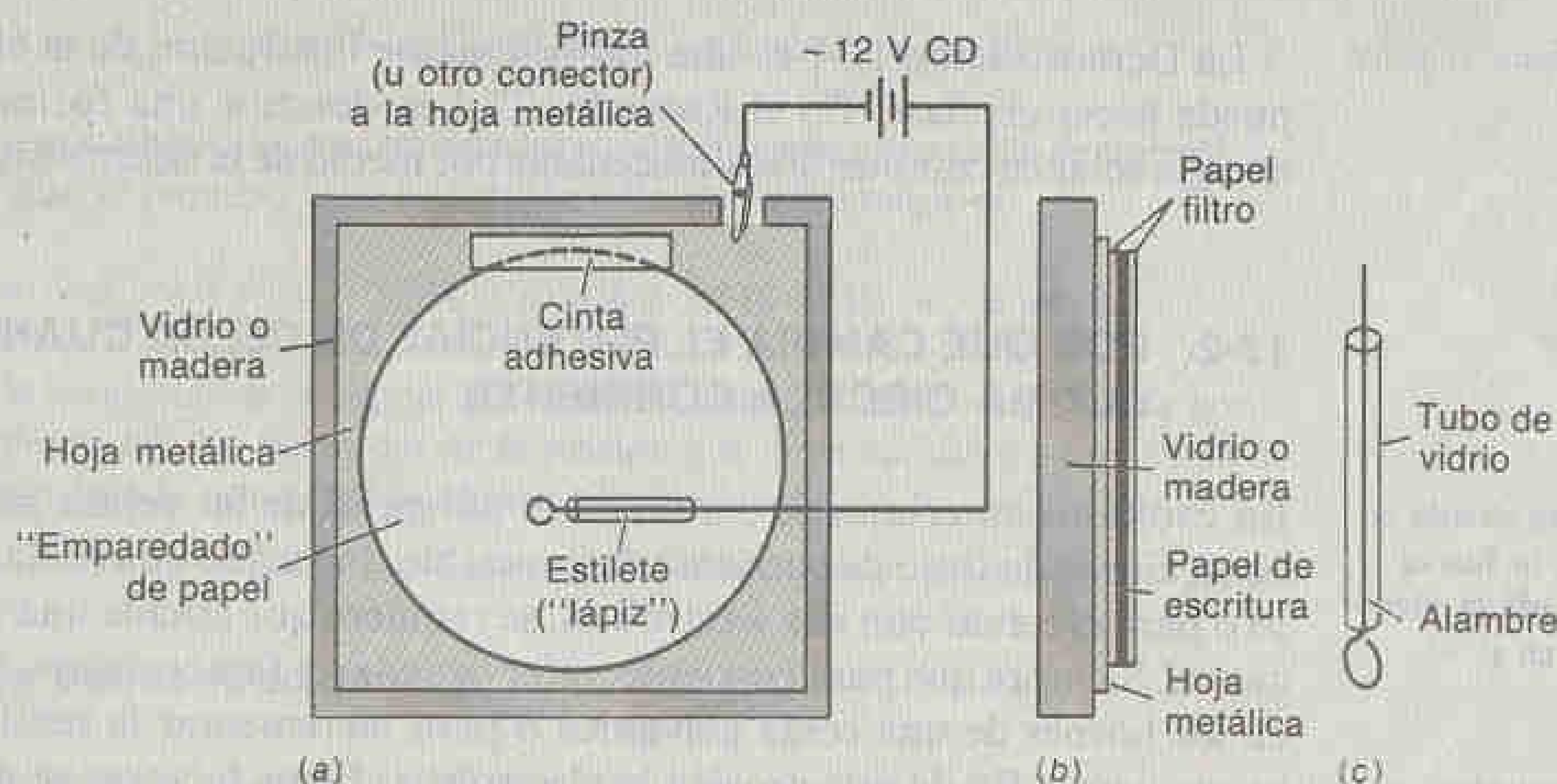
$$\text{Moles que reaccionaron} = \frac{I \cdot t}{nF} \quad (17\text{-}7)$$

EJEMPLO: Relación entre Corriente, Tiempo y Cantidad que Reacciona

Cuando en la celda de la Fig. 17-1 circula una corriente de 0.17 A durante 16 min, ¿cuántos gramos de PbO_2 se depositan?

Demostración 17-1 ESCRITURA ELECTROQUÍMICA[†]

Alrededor del 7% de la energía eléctrica generada en Estados Unidos se destina a la producción química electrolítica. En este experimento se presenta una demostración sorprendente del fenómeno de la electrólisis. El equipo consiste en una hoja de aluminio fijada sobre una superficie de vidrio o madera con cinta adhesiva o pegamento. Cualquier tamaño conviene, pero una superficie de aproximadamente 15 cm de lado es apropiada para una demostración en clase. Sobre la hoja de metal se fija con cinta adhesiva (sólo por un borde) un "emparedado" consistente en papel filtro, papel para máquina de escribir y papel filtro. Se hace una especie de estilete o "lápiz" con un trozo de alambre de cobre (de 1 mm de diámetro —número 18— o más grueso), que se hace pasar por un trozo de tubo de vidrio y a cuyo extremo se le da forma de anillo.



(a) Vista de frente. (b) Vista lateral. (c) Estilete.

Se prepara una solución con 1.6 g de KI, 20 mL de agua, 5 mL de solución de almidón y 5 mL de solución del indicador fenolftaleína. (Si la solución se oscurece después de algunos días, es posible decolorarla agregándole algunas gotas de $Na_2S_2O_3$ diluido). Las tres capas de papel se empapan en la solución de KI-almidón-fenolftaleína. El "lápiz" y la hoja metálica se conectan a alguna fuente de corriente directa de 12 V y se escribe con el estilete.

Cuando el "lápiz" es el cátodo, lo escrito aparece de color rosa debido a la reacción de OH^- con la fenolftaleína:

$$\text{Cátodo:} \quad H_2O + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + OH^-$$

Cuando se invierte la polaridad y el estilete se vuelve ánodo, un color negro (azul muy oscuro) aparece por la reacción de I_2 con el almidón:

$$\text{Ánodo:} \quad I^- \rightarrow \tfrac{1}{2}I_2 + e^-$$

Al retirar la hoja superior de papel filtro y la hoja de papel común, se descubre que lo que se escribió aparece con el color opuesto en la hoja inferior de papel filtro. Esta secuencia de operaciones se presenta en la Lámina 11.

[†] E. C. Gilbert, en H. N. Alyea y F. B. Dutton, comps., *Tested Demostrations in Chemistry* (Easton, Penn.: Journal of Chemical Education, 1965), pág. 145.

Para contestar esta pregunta, se calcula primero la cantidad (en moles) de e− que circuló n la celda:

$$\text{Moles de } e^- = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{\left(0.17\,\frac{\text{C}}{\text{s}}\right)(16\,\text{min})\left(60\,\frac{\text{s}}{\text{min}}\right)}{96\,485\left(\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} = 1.69 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Para la semirreacción

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$$

se requieren dos moles de electrones por cada mol de PbO_2 que se deposita. Por lo tanto,

$$\text{Moles de } PbO_2 = \tfrac{1}{2}(\text{moles de } e^-) = 8.45 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La masa de PbO_2 es

$$\text{Gramos de } PbO_2 = (8.45 \times 10^{-4} \text{ mol})(239.2 \text{ g/mol}) = 0.20 \text{ g}$$

La Demostración 17-1 es una impresionante ilustración de la electrólisis que se puede hacer en clase. En el Recuadro 17-1 se describe una forma de convertir la energía solar en combustible almacenable por medio de la electrólisis con fotoauxilio.

17-2 POR QUÉ CAMBIA EL POTENCIAL DE CELDA CUANDO POR ESTA ÚLTIMA CIRCULA CORRIENTE

Cuando una corriente circula en una celda galvánica, la fuerza electromotriz observada es *menor* que la que presenta en el equilibrio.

Para realizar una electrólisis se requiere una diferencia de potencial *mayor* que la calculada para la reacción en equilibrio.

En capítulos anteriores se consideró el potencial de las celdas galvánicas sólo en condiciones de flujo de corriente despreciable. Para que una celda produzca trabajo o para efectuar con ella electrólisis, se requiere que circule una corriente significativa. Siempre que pasa corriente, intervienen tres factores para reducir la tensión en los bornes de una celda galvánica o para incrementar la tensión aplicada que se requiere a fin de que prosiga la electrólisis. Estos factores se denominan *caída óhmica de potencial, polarización de concentración y sobrepotencial.*

Caída Óhmica de Potencial

Toda celda presenta cierta resistencia eléctrica. El potencial aplicado que se requiere para que la corriente (los iones) circule por la celda se llama **caída óhmica de potencial** o **potencial óhmico** y se expresa mediante la ley de Ohm:

$$E_{\text{óhmico}} = I\,R \tag{17-8}$$

donde I es la corriente y R es la resistencia de la celda.

La tensión generada en una celda galvánica disminuye en $I \cdot R$.

En una celda galvánica en equilibrio no hay caída óhmica de potencial, debido a que $I = 0$. Cuando la celda suministra corriente, su potencial decrece debido a que una parte de la energía libre generada por la reacción química se requiere para vencer la resistencia de la celda misma. La diferencia de potencial aplicada a una celda de electrólisis debe ser suficiente para proporcionar la energía libre que requiere la reacción química y para vencer la resistencia de la celda.

La magnitud de la tensión aplicada a una celda de electrólisis debe incrementarse en $I \cdot R$.

En ausencia de otros efectos, *el potencial de una celda galvánica se encuentra disminuido en una cantidad igual a IR, y la magnitud del potencial aplicado en una electrólisis debe incrementarse en una cantidad igual a IR* para que la corriente siga circulando.

EJEMPLO: Efecto de la Caída Óhmica de Potencial

Considérese la celda

$$Cd(s)|CdCl_2(aq, 0.167\text{ M})|AgCl(s)|Ag(s)$$

en la cual la reacción química espontánea es

$$Cd(s) + 2AgCl(s) \rightarrow Cd^{2+} + 2Ag(s) + 2Cl^-$$

En la ecuación 14-47 se calculó que el potencial de celda debía ser de 0.764 V. (a) Si la celda tiene resistencia de 6.42 Ω y suministra una corriente de 28.3 mA, ¿qué potencial tendrá la celda? Supóngase que la misma celda opera en sentido opuesto mediante electrólisis. ¿Qué tensión debe aplicarse para invertir el sentido de la reacción?

(a) En ausencia de circulación de electrones, el potencial (E_{eq}, donde el subíndice eq significa equilibrio) es de 0.764 V. Con una corriente de 28.3 mA, el potencial de celda *disminuye* hasta

$$E = E_{eq} - IR = 0.764 - (0.028\ 3\ \text{A})(6.42\ \Omega) = 0.582\ \text{V}$$

Volts = amperes · ohms

(b) Por convenio, se atribuye signo negativo a la tensión aplicada a una celda de electrólisis. El potencial que se requiere para invertir la reacción espontánea es

$$E = -E_{eq} - IR = -0.764 - (0.028\ 3\ \text{A})\ (6.42\ \Omega) = -0.946\ \text{V}$$

Obsérvese que la magnitud de cualquier potencial de celda galvánica es *reducida* por la caída óhmica de potencial. La magnitud de la tensión que debe aplicarse a una celda de electrólisis es *incrementada* por la caída óhmica de potencial.

Polarización de Concentración

Considérese el ánodo de cadmio de la Fig. 17-2, en el cual la reacción es

$$Cd(s) \rightarrow Cd^{2+} + 2e^- \qquad (17\text{-}9)$$

Esta reacción libera iones Cd^{2+} en la capa de solución que está en contacto directo con el electrodo de Cd. Si estos iones se difunden o son transportados con rapidez lejos del electrodo por agitación, la concentración de Cd^{2+} se mantendrá esencialmente constante en el seno de la solución. La concentración de Cd^{2+} en el se-

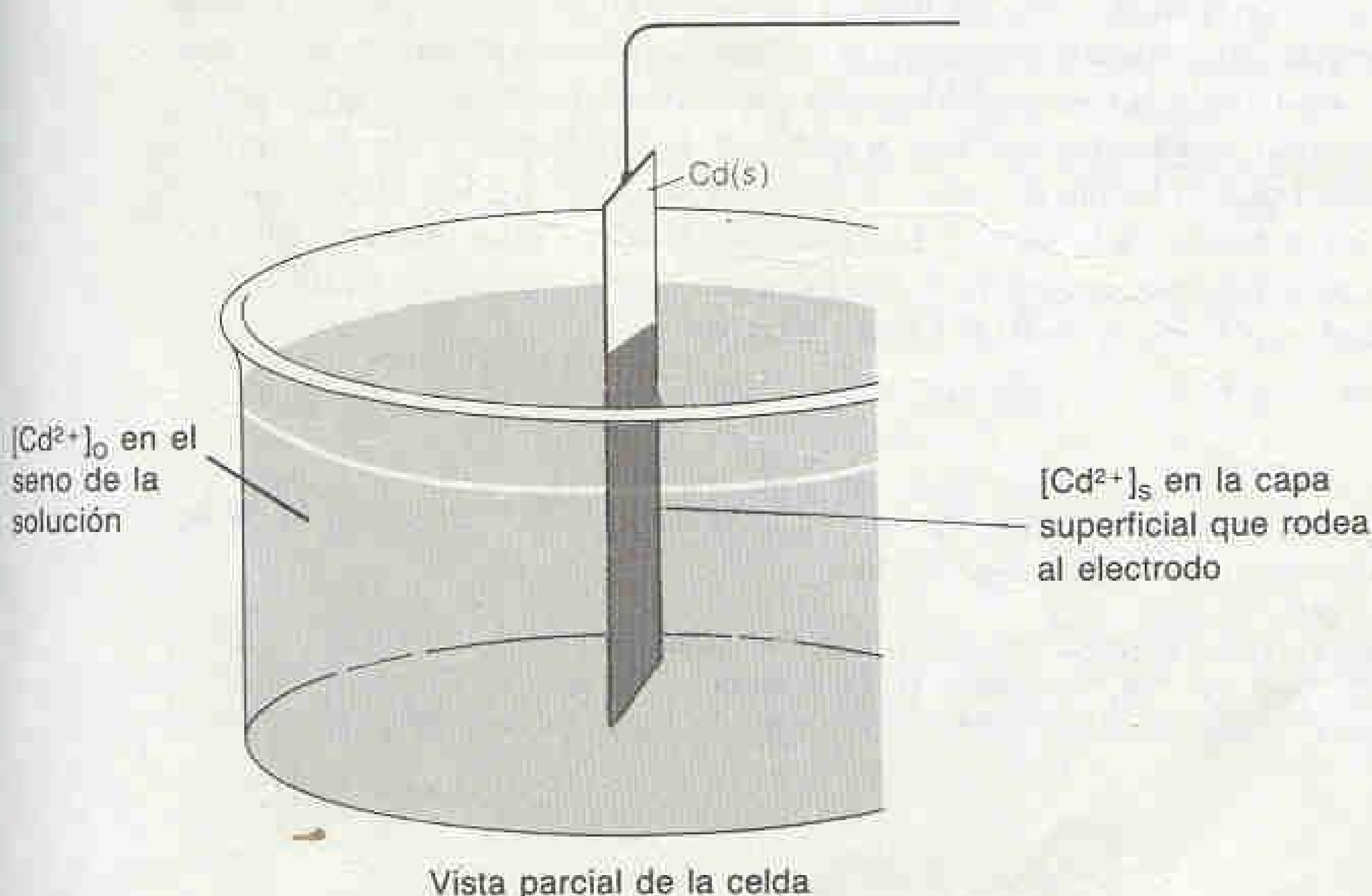
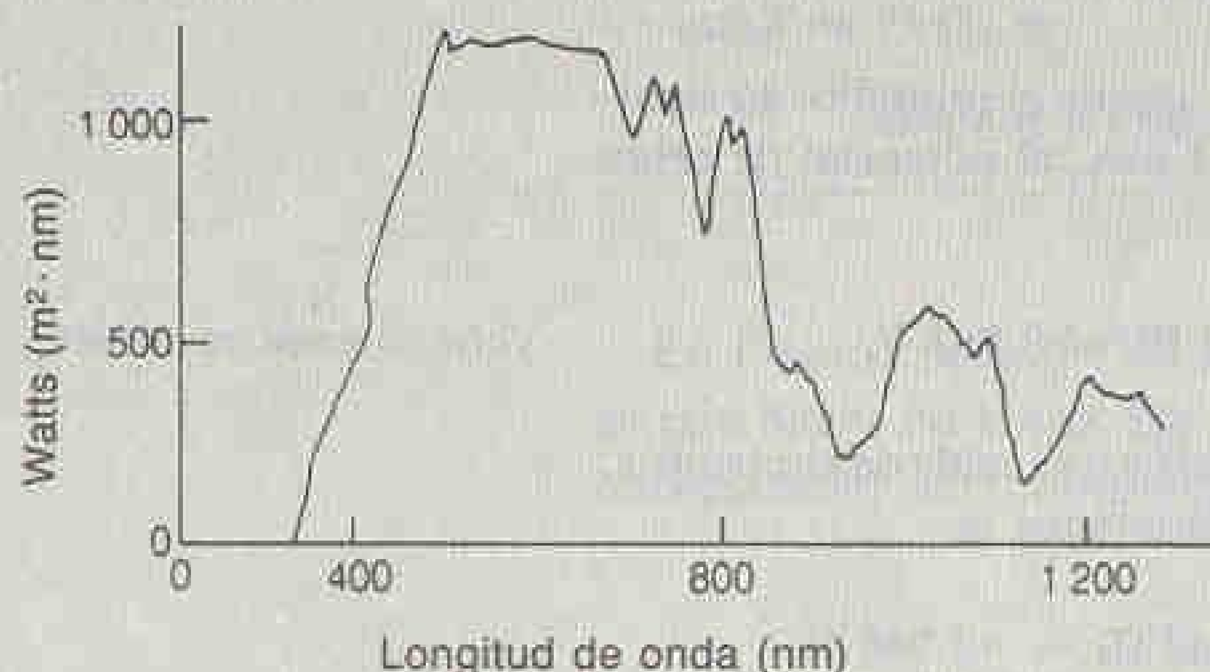


Figura 17-2
El potencial del par Cd^{2+} | Cd depende de la concentración de Cd^{2+} en la capa que rodea al electrodo. En esta figura el tamaño de la capa está muy exagerado; su espesor es de apenas unas moléculas.

Recuadro 17-1 FOTOELECTRÓLISIS

La radiación solar más intensa que alcanza la superficie terrestre es luz visible (400 a 750 nm en el espectro que se ilustra).



Distribución espectral de la energía solar cuando el sol se encuentra a 60° respecto al cenit. Las bandas de absorción se deben a las especies atmosféricas [Reproducido de A. W. Adamson, *A Textbook of Physical chemistry*, 2a. ed. (Nueva York: Academic Press, 1979).]

Si se pudiera utilizar la energía solar con un 10% de eficiencia, sólo 3% de la luz solar que incide en los desiertos terrestres proporcionaría toda la energía utilizada en el mundo durante 1980. Una de las principales metas de la investigación sobre energía solar es descubrir una forma de convertir esta energía en combustible que pueda almacenarse y utilizarse después. La Madre Naturaleza realiza esto en la fotosíntesis. Las hojas verdes de las plantas utilizan la energía del sol para reducir el CO_2 atmosférico al estado de carbohidratos, los cuales pueden ser "quemados" por los organismos vivos para producir energía química.

Los sistemas ideados por el hombre para transformar la energía solar (luz visible) en combustibles no son todavía económicamente prácticos, pero son objeto de intensa investigación. El sistema experimental que se describe enseguida† produce hidrógeno y oxígeno a partir de la luz solar con eficiencia aproximada del 0.3%, pero se han informado valores hasta del 10% para proyectos similares‡. Los sistemas prácticos almacenarían el H_2 para su uso posterior en un motor o una celda de combustible.

La celda que se ilustra contiene delgadas capas semiconductoras de CdSe y CoS. (Los semiconductores se describieron en la Secc. 15-7.) Los electrones de valencia de un semiconductor se hallan en una banda de niveles de energía denominada *banda de valencia*. A mayor energía se encuentra la *banda de conducción*, cuyos electrones son libres para vagar por todo el material. En un conductor, la banda de conducción se encuentra directamente encima de la banda de valencia y está poblada por electrones con energía térmica. En un aislante, la *banda prohibida* (diferencia de energía) entre las bandas de valencia y de conducción es grande, y la banda de conducción está despoblada. En los semiconductores el tamaño de la banda prohibida es intermedio entre el de los conductores y los aislantes, y la conductividad eléctrica también tiene valores intermedios.

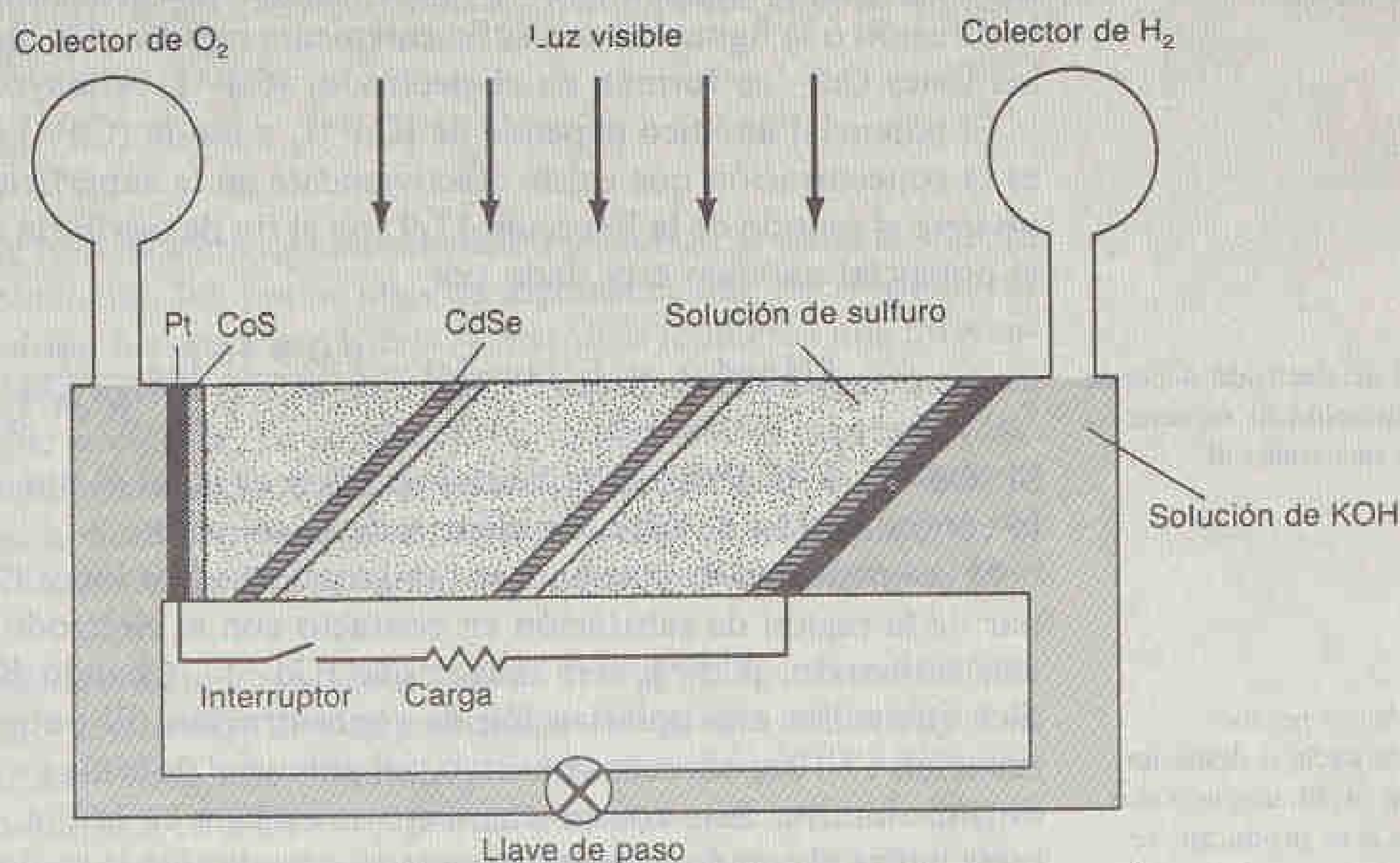
Cuando el CdSe se irradia con luz solar, cuya energía es mayor que la de la banda prohibida, se impulsan electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, y en su lugar quedan huecos móviles de carga positiva (designados h^+) en la banda de valencia.§ Los campos eléctricos internos generados por el contacto entre las capas sólidas y las soluciones de electrólito son tales que los electrones son atraídos hacia la capa de CoS y los huecos se desplazan hacia la interfaz CdSe | electrólito.

---

† E. S. Smotkin, S. Cervera-March, A. J. Bard, A Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber y J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6 (1987).

‡ *Chem. Eng. News*, junio 26, 1989, pág. 37.

§ Excelentes artículos muy amenos sobre la fotoquímica de las superficies semiconductoras son B. Parkinson, *J. Chem. ed.*, **60**, 338 (1983); M. S. Wrighton, *J. Chem. Ed.*, **60**, **335 (1983)**; **H. O. Finklea**, *J. Chem. Ed.*, **60**, 325 (1983); J. A. Turner *J. Chem. Ed.*, **60**, 327 (1983); M. T. Spitler, *J. Chem. Ed.* **60**, 330 (1983); y B. Ellis, *J. Chem. Ed.*, **60**, 332 (1983).



Esquema de una celda de fotólisis en la que se utiliza luz solar para producir H_2 y O_2 o para generar electricidad.

La solución electrolítica de sulfuro contiene KOH 1 M, Na_2S 1 M y S 1 M, y genera Na_2S_2. En la interfaz CdSe | electrólito, los huecos oxidan S^{2-}:

$$S^{2-} + h^+ \rightarrow \tfrac{1}{2}S_2^{2-}$$

y en la interfaz CoS | electrólito los electrones reducen S_2^{2-}:

$$\tfrac{1}{2}S_2^{2-} + e^- \rightarrow S^{2-}$$

Si el interruptor eléctrico que conecta los dos electrodos de Pt se cierra, al igual que la llave de paso en la parte inferior de la celda, la electricidad fluye a través de la carga cuando la celda se irradia con luz solar. Más capas CdSe | CoS | electrólito en série generan mayor fuerza electromotriz. Con un arreglo de seis capas CdSe | CoS, la fracción de energía solar convertida en energía eléctrica es 1.9%. Si el circuito eléctrico se abre, al igual que la llave de paso, existe una trayectoria de conducción de solución de KOH entre los dos electrodos de Pt. En este caso, hay electrones disponibles para reducir el agua del lado derecho y huecos para oxidarla en el electrodo izquierdo:

$$\text{Electrodo de Pt derecho:}\quad H_2O + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2 + OH^-$$

$$\text{Electrodo de Pt izquierdo:}\quad OH^- + h^+ \rightarrow \tfrac{1}{4}O_2 + \tfrac{1}{2}H_2O$$

La eficiencia de conversión de la energía solar en energía química es de sólo 0.32%, pero puede mejorarse utilizando en el ánodo un material distinto de Pt, cuyo *sobrepotencial* (Secc. 17-2) para la producción de O_2 es alto. El empleo de semiconductores con menores bandas prohibidas también mejora la eficiencia.

Entre los principales desafíos en la conversión de la energía solar en combustibles químicos se incluyen el mejoramiento de la eficiencia y la prevención del deterioro de la celda durante el funcionamiento. En la celda que se ilustra, se eligió el electrólito de sulfuro porque prolonga la duración de los materiales semiconductores.

no de la solución se designa $[CD^{2+}]_O$, y en la vecindad inmediata de la superficie del electrodo se designa $[Cd^{2+}]_S$. Esta última concentración es igual a $[Cd^{2+}]$ si la difusión o la agitación son suficientemente rápidas. De otro modo, puesto que los iones Cd^{2+} se forman en el electrodo, $[Cd^{2+}]_S$ es mayor que $[Cd^{2+}]_O$.

El potencial anódico depende de $[Cd^{2+}]_S$ y no de $[Cd^{2+}]_O$, puesto que aquélla es la concentración que existe efectivamente en la superficie del electrodo. Si se invierte el sentido de la Reacción 17-9 con el fin de escribirla como una reducción, el potencial anódico está dado por

El potencial de electrodo depende de la concentración de especies en la región que rodea al electrodo.

$$E(\text{ánodo}) = E°(\text{ánodo}) - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]_S} \qquad (17\text{-}10)$$

Si $[Cd^{2+}]_S = [Cd^{2+}]_O$, el potencial anódico es igual al que se espera a partir de la concentración de Cd^{2+} en el seno de la solución.

Si la intensidad de corriente es tan grande que los iones Cd^{2+} no pueden escapar de la región de saturación en contacto con el electrodo tan rápido como se van formando, $[Cd^{2+}]_S$ será mayor que $[Cd^{2+}]_O$. Cuando $[Cd^{2+}]_S \neq [Cd^{2+}]_O$, se dice que existe una **polarización de concentración**. El potencial de ánodo en la ecuación 17-10 se hace más positivo y el potencial de celda ($= E$(cátodo) $- E$(ánodo)) disminuye. Este comportamiento se aprecia en la Fig. 17-3, donde la línea recta indica el comportamiento esperado cuando sólo la caída óhmica de potencial (IR) influye en el potencial neto de la celda. Para corrientes elevadas, la desviación de la curva respecto a la recta se debe a la polarización de concentración. En una celda galvánica, esta polarización *reduce* el potencial que se esperaría en su ausencia.

Cuando los iones no son transportados hacia o desde un electrodo tan rápidamente como se consumen o se producen, se dice que existe una *polarización de concentración.*

En la electrólisis la situación se invierte: los reactivos se consumen y los productos se acumulan. Por lo tanto, *la polarización de concentración hace necesario aplicar una diferencia de potencial mayor (más negativa) que la requerida en ausencia de polarización.* Por convenio, al potencial aplicado se le atribuye signo negativo.

La polarización de concentración *reduce* la tensión generada en una celda galvánica e *incrementa* la magnitud de la tensión necesaria para la electrólisis.

Entre los factores que hacen que los iones se muevan hacia o desde el electrodo se encuentran la difusión, la convección y la atracción o repulsión electrostática. Un aumento de temperatura incrementa la velocidad de difusión y, por lo tanto, reduce la polarización de concentración. La agitación mecánica es un procedimiento muy efectivo para transportar las especies a través de la celda. Un incremento en la fuerza iónica reduce las fuerzas electrostáticas entre los iones y el electrodo.

Para reducir la polarización de concentración:

1. Se incrementa la temperatura.
2. Se incrementa la agitación.
3. Se incrementa la superficie del electrodo.
4. Se cambia la fuerza iónica para incrementar o reducir la interacción electrostática entre el electrodo y el ion reactivo.

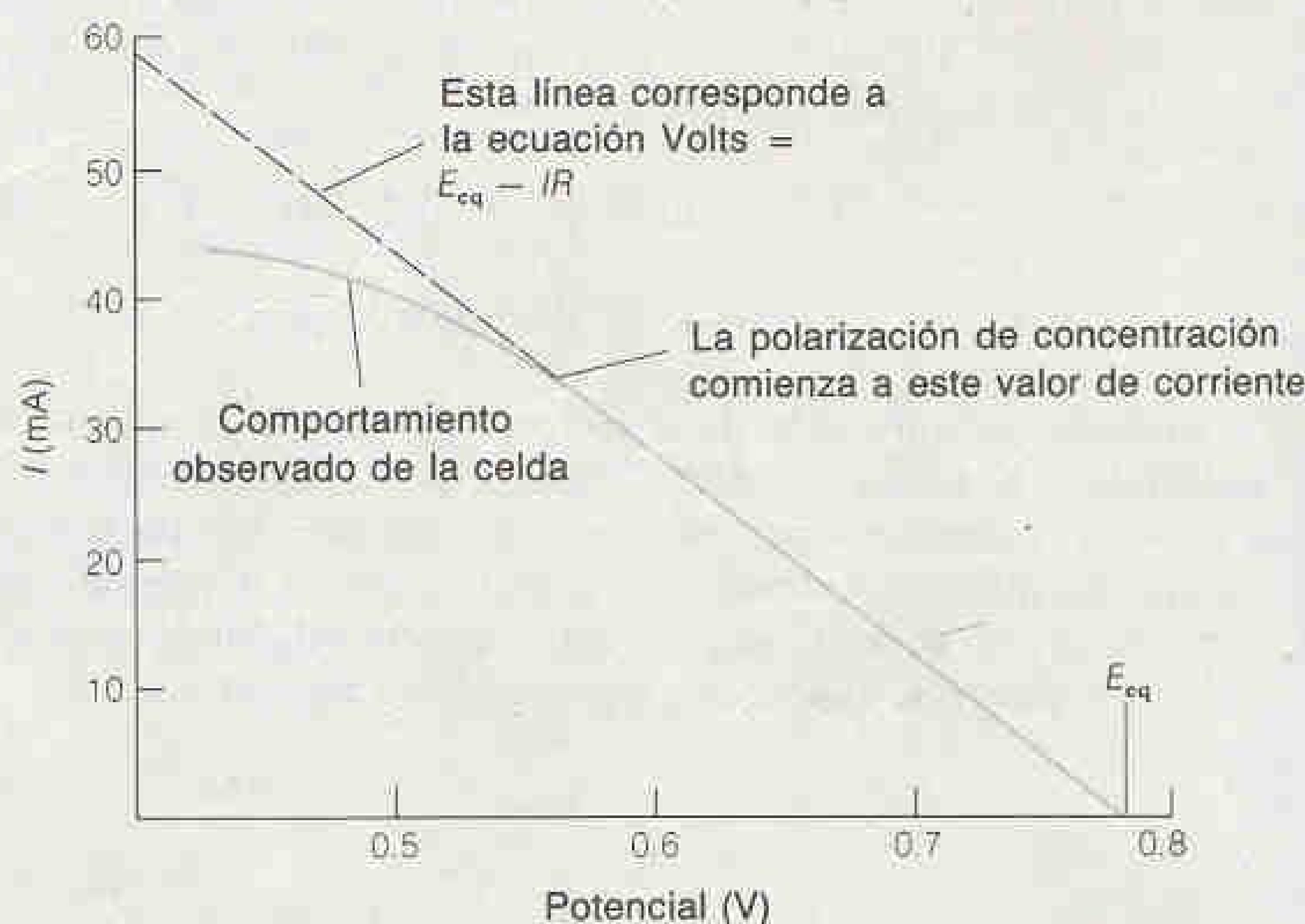


Figura 17-3
Comportamiento hipotético de una celda galvánica, que ilustra la polarización de concentración que ocurre cuando $[Cd^{2+}]_S > [Cd^{2+}]_O$.

Todos estos factores pueden emplearse para modificar el grado de polarización. Asimismo, a mayor superficie del electrodo más corriente puede circular sin que ocurra la polarización.

Sobrepotencial

Incluso en ausencia de polarización de concentración y cuando se toma en cuenta la caída óhmica de potencial, los potenciales de algunas celdas electroquímicas siguen presentando valores inesperados. Ciertas electrólisis requieren una diferencia de potencial aplicada mayor que la esperada, y algunas celdas producen un potencial menor del que se calcula. La diferencia entre el potencial esperado (después de tomar en cuenta la caída óhmica de potencial y la polarización de concentración) y el potencial aplicado se denomina **sobrepotencial.** *Cuanto mayor sea la velocidad de reacción de electrodo deseada, tanto mayor será el sobrepotencial que debe aplicarse.*

El sobrepotencial puede relacionarse con la barrera de energía de activación para la reacción electródica.† En la Fig. 17-4 se presenta un diagrama esquemático de "coordenada de reacción" para una reacción química. La energía de activación de cualquier reacción química es la barrera que debe franquearse antes de que las sustancias reaccionantes puedan transformarse en productos. A mayor temperatura, más moléculas tienen suficiente energía para franquear la barrera y más rápido se efectúa la reacción.

Consideremos ahora la reacción en la que un electrón de un electrodo metálico se transfiere a H_3O^+ para iniciar su reducción a H_2:

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2 + H_2O \qquad (17\text{-}11)$$

La Fig. 17-5a es un esquema de niveles de energía para este proceso. Debe vencerse cierta barrera de energía para que se produzca la transferencia electrónica, y la velocidad de reducción puede ser muy baja. Si se aplica al electrodo un potencial eléctrico (el sobrepotencial), la energía de los electrones *en el electrodo metálico* aumenta (Fig. 17-5b). Esto reduce la altura de la barrera de energía de activación

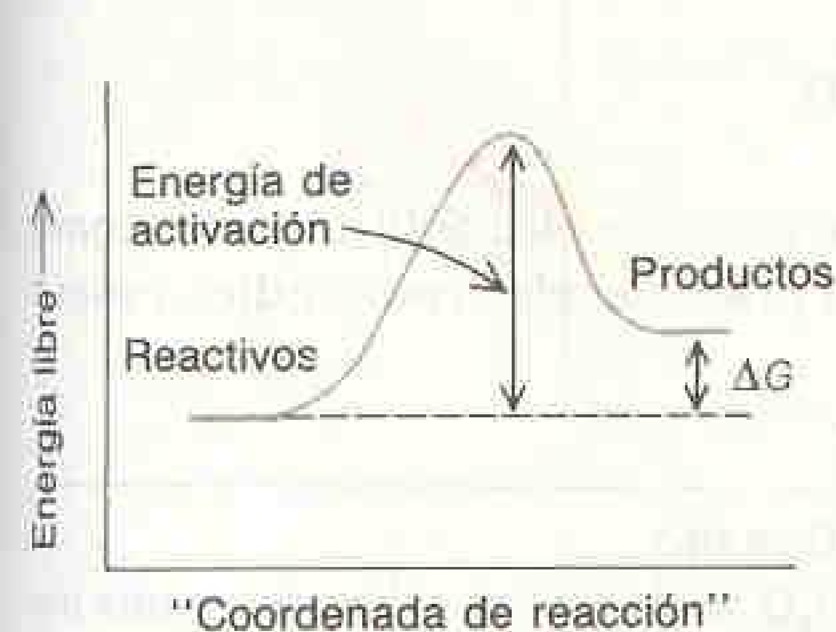


Figura 17-4
Perfil energético esquematizado de una reacción química.

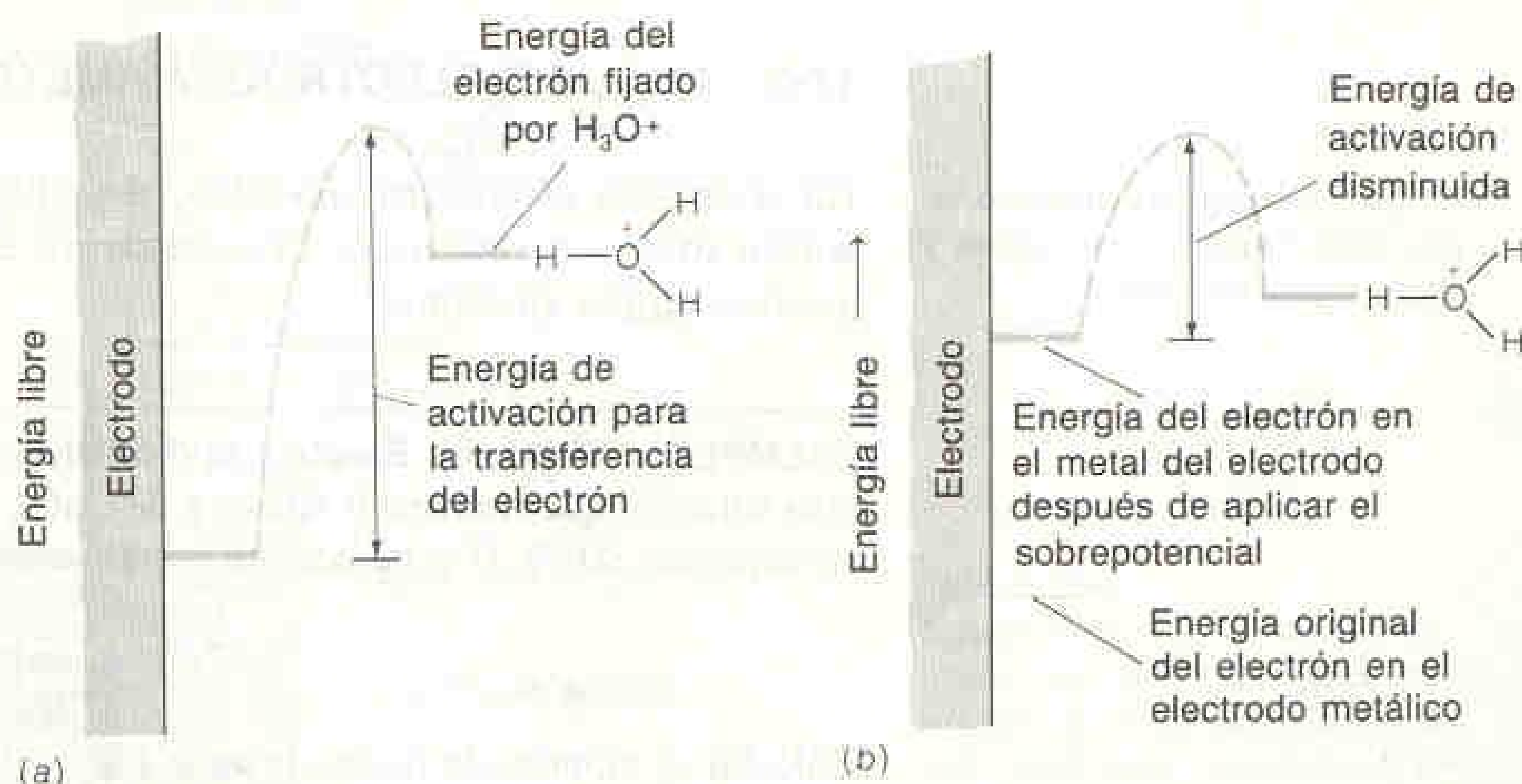


Figura 17-5
Perfil energético esquematizado para la transferencia electrónica desde un metal hacia H_3O^+ (a) en ausencia de potencial aplicado; (b) después de aplicar un potencial al electrodo. El sobrepotencial incrementa la energía de los electrones en el electrodo.

† J. O'M. Bockris, *J. Chem. Ed.*, **48**, 352 (1971).

Tabla 17-1
Sobrepotencial (V) para el desprendimiento de gas a 25°C

	10 A/m^2		100 A/m^2		1 000 A/m^2		10 000 A/m^2	
Electrodo	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H^2	O_2
Pt platinizado	0.015 4	0.398	0.030 0	0.521	0.040 5	0.638	0.048 3	0.766
Pt pulido	0.024	0.721	0.068	0.85	0.288	1.28	0.676	1.49
Cu	0.479	0.422	0.584	0.580	0.801	0.660	1.254	0.793
Ag	0.475 1	0.580	0.761 8	0.729	0.874 9	0.984	1.089 0	1.131
Au	0.241	0.673	0.390	0.963	0.588	1.244	0.798	1.63
Grafito	0.599 5		0.778 8		0.977 4		1.220 0	
Sn	0.856 1		1.076 7		1.223 0		1.230 6	
Pb	0.52		1.090		1.179		1.262	
Zn	0.716		0.746		1.064		1.229	
Cd	0.981		1.134		1.216		1.254	
Hg	0.9		1.0		1.1		1.1	
Fe	0.403 6		0.557 1		0.818 4		1.291 5	
Ni	0.563	0.353	0.747	0.519	1.048	0.726	1.241	0.853

Fuente: *International Critical Tables*, 6, 339 (1929). Esta referencia también proporciona sobrepotenciales para Cl_2, Br_2 e I_2.

El sobrepotencial se requiere para vencer la barrera de energía de activación de una reacción.

e incrementa la rapidez de transferencia electrónica. *El sobrepotencial es el potencial que se requiere para sostener cierta rapidez de transferencia electrónica.* Cuanto más grande sea la velocidad deseada, tanto mayor debe ser el sobrepotencial. Así, la densidad de corriente (A/m^2) aumenta con el sobrepotencial (Tabla 17-1). Debido a que el sobrepotencial es un fenómeno cinético, también se denomina *polarización cinética.*

Puesto que la energía potencial de un electrón depende del metal en que se encuentra, el sobrepotencial depende de la composición del electrodo. También depende de cómo un reactivo dado interactúa con la superficie del metal. El sobrepotencial tiende a disminuir cuando aumenta la temperatura.

17-3 ANÁLISIS ELECTROGRAVIMÉTRICO

El análisis electrogravimétrico es una combinación de electrólisis y análisis gravimétrico.

En el *análisis electrogravimétrico*, el analito se deposita electrolíticamente como sólido sobre un electrodo. El incremento en la masa del electrodo indica cuánto analito estaba presente.

EJEMPLO: Depósito Electrogravimétrico de Cobalto

Una solución que contiene 0.402 49 g de $CoCl_2 \cdot xH_2O$ se electroliza exhaustivamente para depositar 0.099 37 g de cobalto metálico sobre un cátodo de platino.

$$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co(s)$$

Calcular el número de moles de agua por mol de cobalto en el reactivo.

Suponiendo que el reactivo sólo contiene $CoCl_2$ y H_2O, se puede escribir

$$\text{Gramos de } CoCl_2 = \left(\frac{\text{gramos de Co}}{\text{peso atómico de Co}}\right)(\text{P.F. de } CoCl_2)$$

$$= 0.218\ 93 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de } H_2O = 0.402\ 49 - 0.218\ 93 = 0.183\ 56 \text{ g}$$

$$\frac{\text{Moles de } H_2O}{\text{Moles de Co}} = \frac{0.183\ 56/\text{P.F. de } H_2O}{0.099\ 37/\text{peso atómico de Co}} = 6.043$$

El reactivo tiene composición muy cercana a la del $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Los requisitos fundamentales de un equipo para análisis electrogravimétrico se presentan en la Fig. 17-6. Típicamente, el analito se deposita sobre una malla catódica de Pt muy limpia, que se utiliza debido a su gran superficie y a su carácter químicamente inerte. Una simple fuente de potencia basta, pero existen equipos más elaborados, como el de la Fig. 17-7.

¿Cómo puede uno saber cuando una electrólisis se ha completado? Una forma consiste en observar la desaparición del color de una solución de la cual se elimina un ion coloreado (como Co^{2+} o Cu^{2+}). Otra forma consiste en sumergir la mayor parte de la superficie del cátodo en la solución durante la electrólisis. Cuando se cree que la reacción ha terminado se eleva el nivel del vaso de precipitados o se añade un poco de agua, de modo que una parte de la superficie del electrodo libre de depósito se encuentre expuesta a la solución. Después de un periodo extra de electrólisis (digamos de 15 min), se observa si la superficie del cátodo recién expuesta tiene un depósito. Si es así, se repite la operación. En caso contrario, la electrólisis está terminada. Un tercer método consiste en tomar una pequeña muestra de la solución y realizar con ella una prueba cualitativa de la especie considerada.

Pruebas de que un producto se ha depositado cuantitativamente:

1. Desaparición del color.
2. Ausencia de un nuevo depósito en una superficie recién expuesta del electrodo.
3. Prueba cualitativa para el analito en la solución.

El análisis electrogravimétrico sería un asunto simple si sólo consistiera en la electrólisis de un único analito presente en una solución inerte. En la práctica, pueden estar presentes otras **especies electroactivas** que interfieren por codepósito con el analito deseado. Incluso el solvente (agua) es electroactivo, puesto que se descompone en $H_2 + \frac{1}{2}O_2$ cuando el potencial es suficientemente alto. Aunque

Las *especies electroactivas* son aquéllas que pueden oxidarse o reducirse en un electrodo.

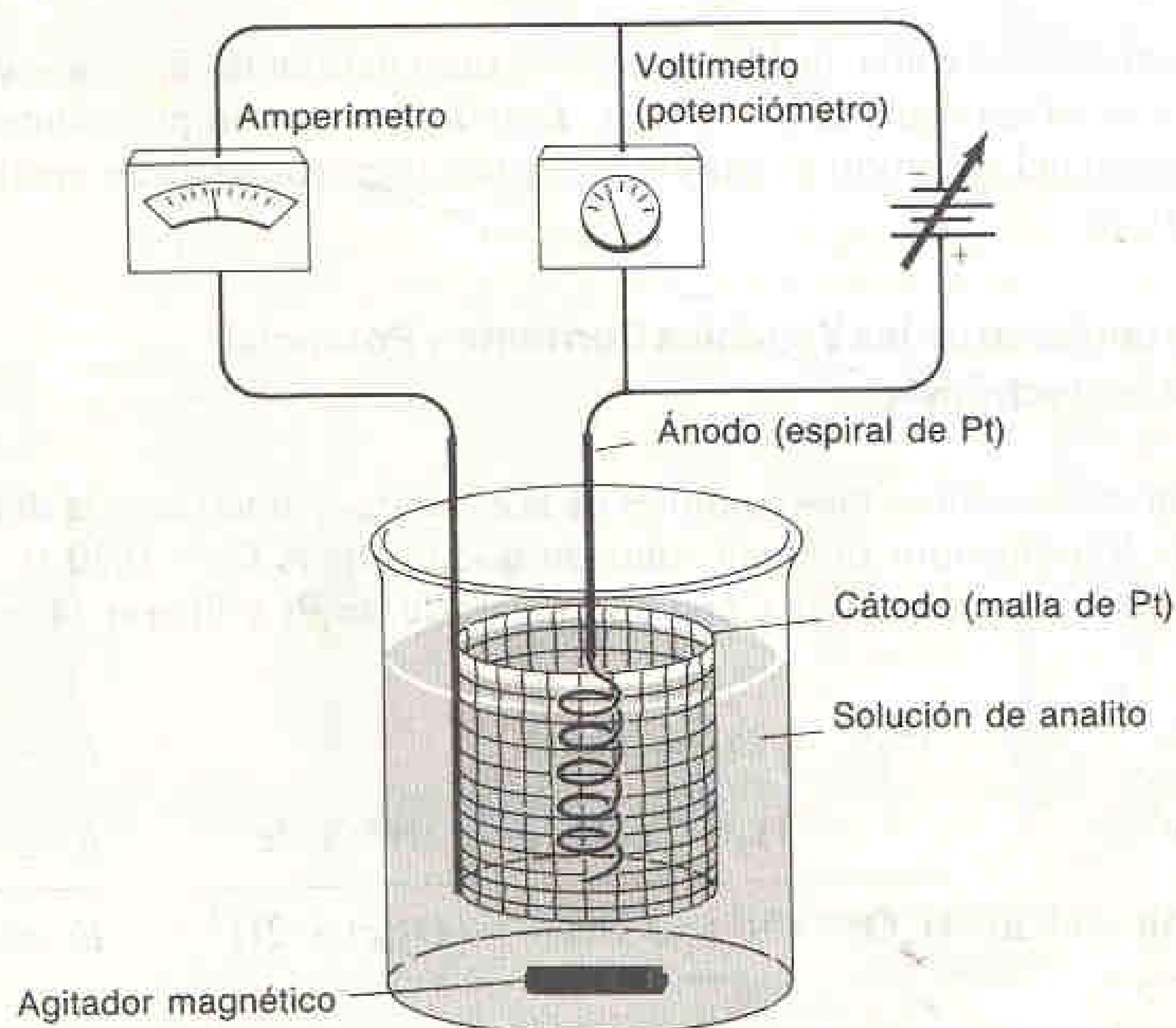


Figura 17-6 Equipo sencillo para el análisis electrogravimétrico. El analito se deposita sobre un electrodo hecho con una malla de Pt de gran superficie. Si el depósito electrolítico implica la oxidación del analito en lugar de una reducción, se invierte la polaridad de la fuente eléctrica, de manera que el depósito siempre ocurra en el electrodo de gran superficie.

Amperímetro
Selector de conexión del motor
Selector de corriente
Voltímetro
Selector de polaridad de tensión
Motor de velocidad constante para giro del electrodo central
Control de tensión
Control de calentamiento
SARGENT-SLOMIN
(a)
(b)
(c)

Figura 17-7
(a) Equipo para análisis electrogravimétrico. La rotación del electrodo interno sirve para agitar la solución. Es posible calentar para facilitar algunas electrólisis. (b) Electrodo externo, que generalmente constituye el cátodo. (c) Electrodo interno giratorio. [Cortesía de Sargent-Welch Co., Skokie, Ill.]

estos gases se desprenden de la solución, su presencia en la superficie del electrodo interfiere en el depósito de los sólidos. Debido a estas complicaciones, el control del potencial del electrodo es una característica importante de un análisis gravimétrico exitoso.

Comportamiento de las Variables Corriente y Potencial Durante la Electrólisis

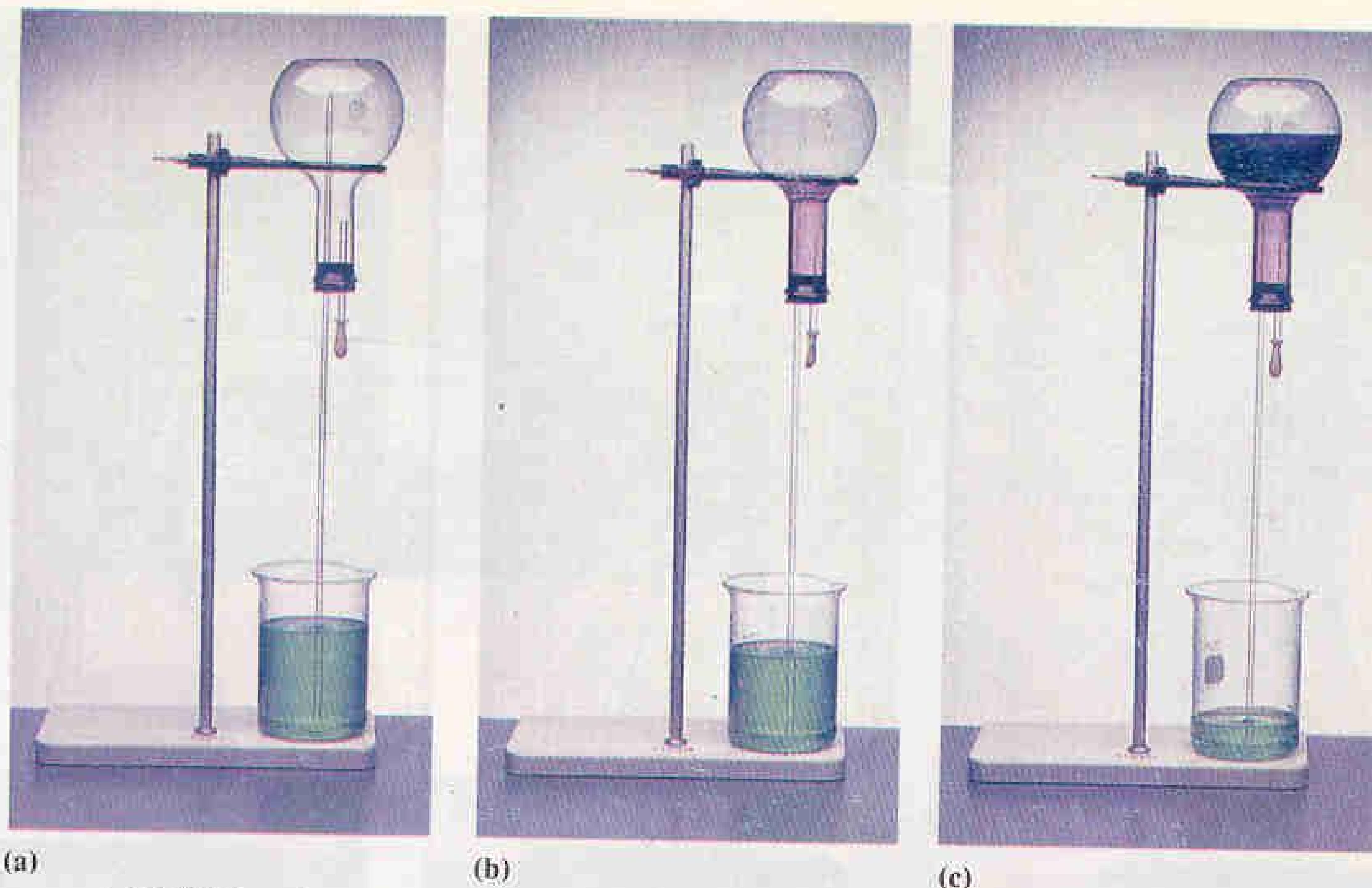
Una de las aplicaciones más comunes de la electrogravimetría es la determinación de cobre. Supongamos que una solución que contiene Cu^{2+} 0.20 M y H^+ 1.0 M se electroliza para depositar Cu(*s*) en un cátodo de Pt y liberar O_2 en un ánodo de Pt.

Cátodo: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $E° = 0.339$

Ánodo: $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ $E° = -1.229$

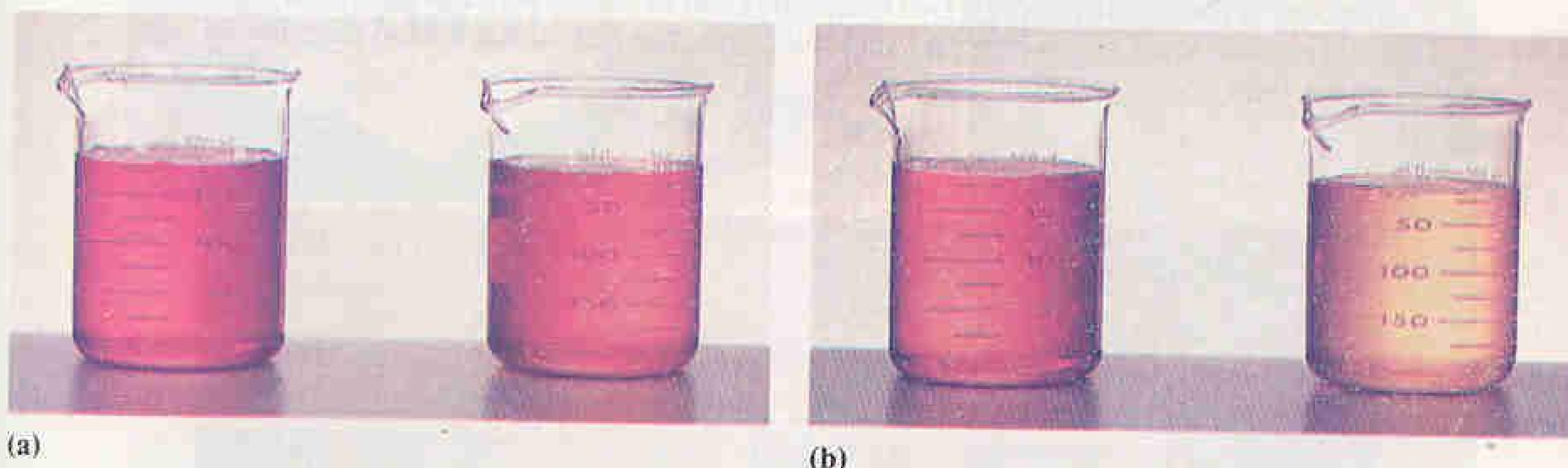
Reacción global: $H_2O + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+$ $E° = -0.890$

(17-12)



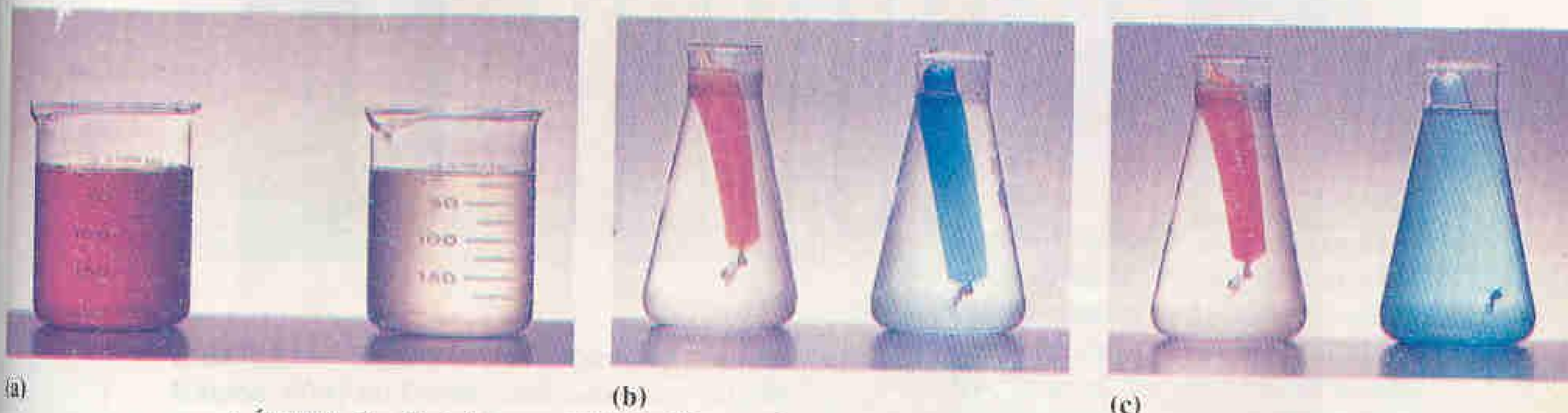
(a) (b) (c)

LÁMINA 1 Fuente de HCl (Demostración 5-1) *(a)* Solución de indicador en su forma básica en el vaso de precipitados. *(b)* El indicador se absorbe hacia el matraz y cambia al color de la forma ácida. *(c)* La solución se nivela al final del experimento.



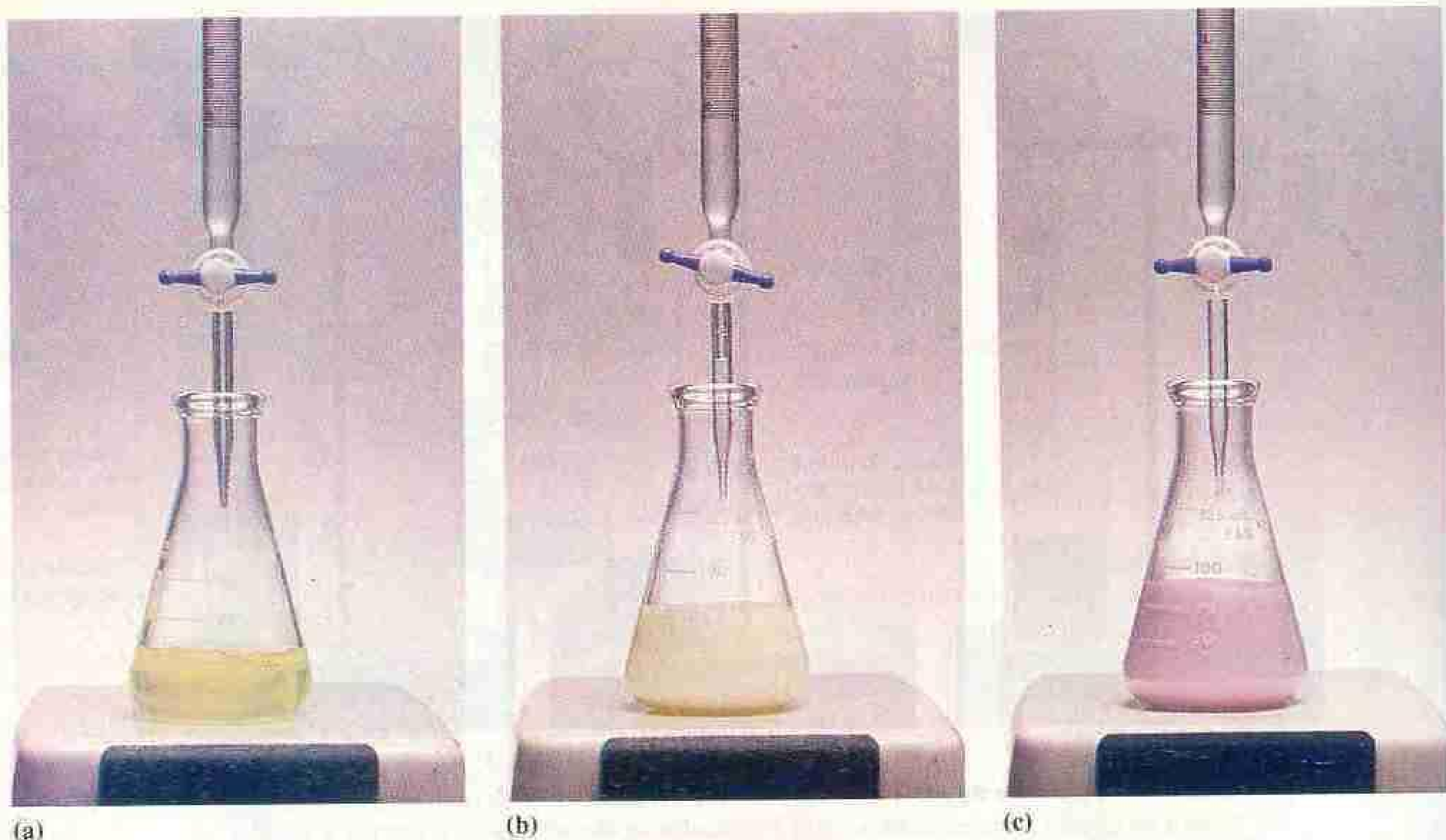
(a) (b)

LÁMINA 2 Efecto de la fuerza iónica sobre la disociación iónica (Demostración 6-1) *(a)* Dos vasos de precipitados que contienen soluciones idénticas con $FeSCN^{2+}$, Fe^{3+} y SCN^-. *(b)* El color cambia cuando se agrega KNO_3 al vaso de la derecha.



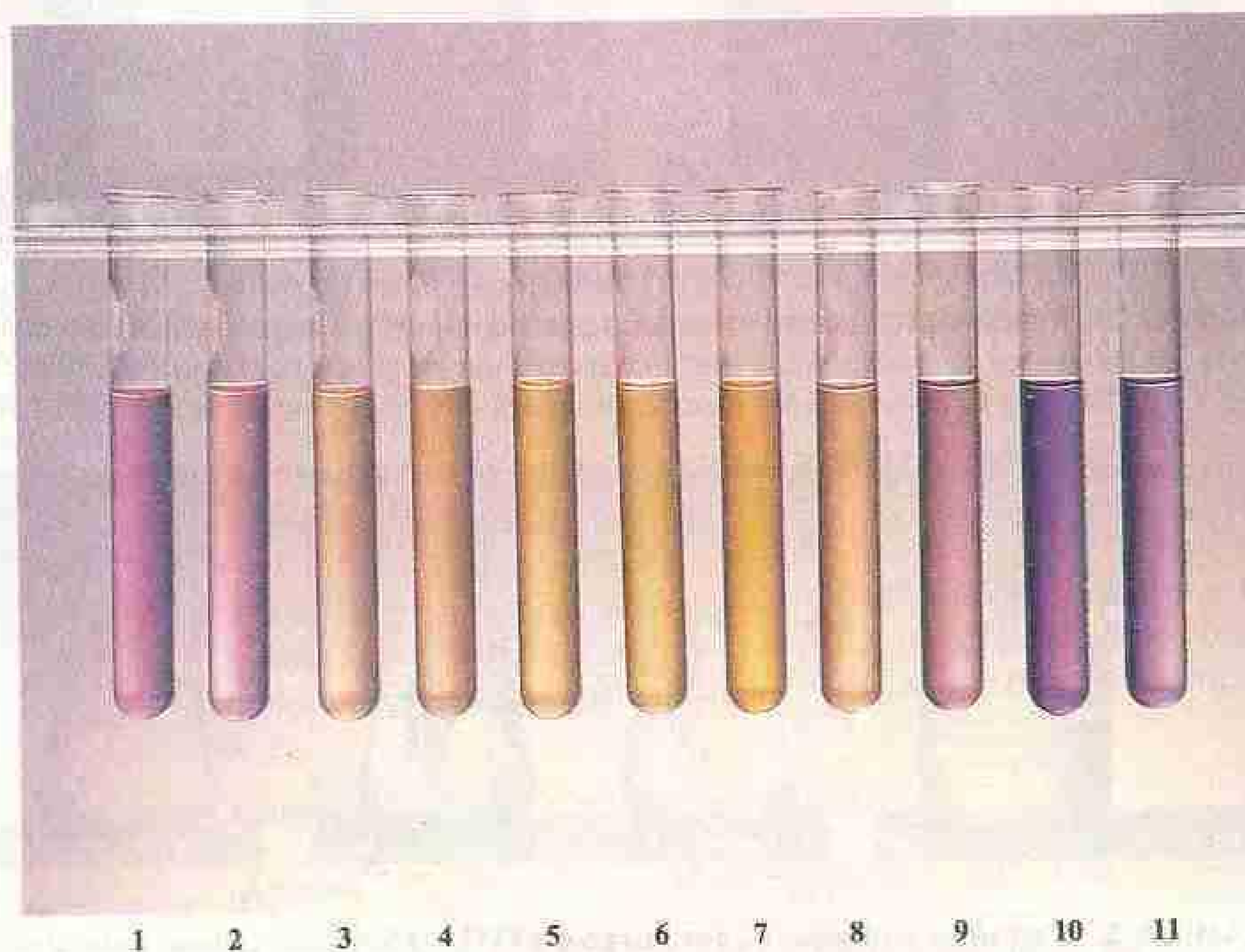
(a) (b) (c)

LÁMINA 3 Coloides y diálisis (Demostración 8-1) *(a)* Solución acuosa ordinaria de Fe(III) (der.) y Fe(III) coloidal (izq.). *(b)* Bolsas de diálisis que contienen Fe(III) coloidal (izq.) y una solución de Cu(II) (der.) inmediatamente después de su colocación en matraces con agua. *(c)* Después de 24 h de diálisis, el Cu(II) se ha difundido uniformemente entre la bolsa y el matraz, pero el Fe(III) permanece dentro de la bolsa.



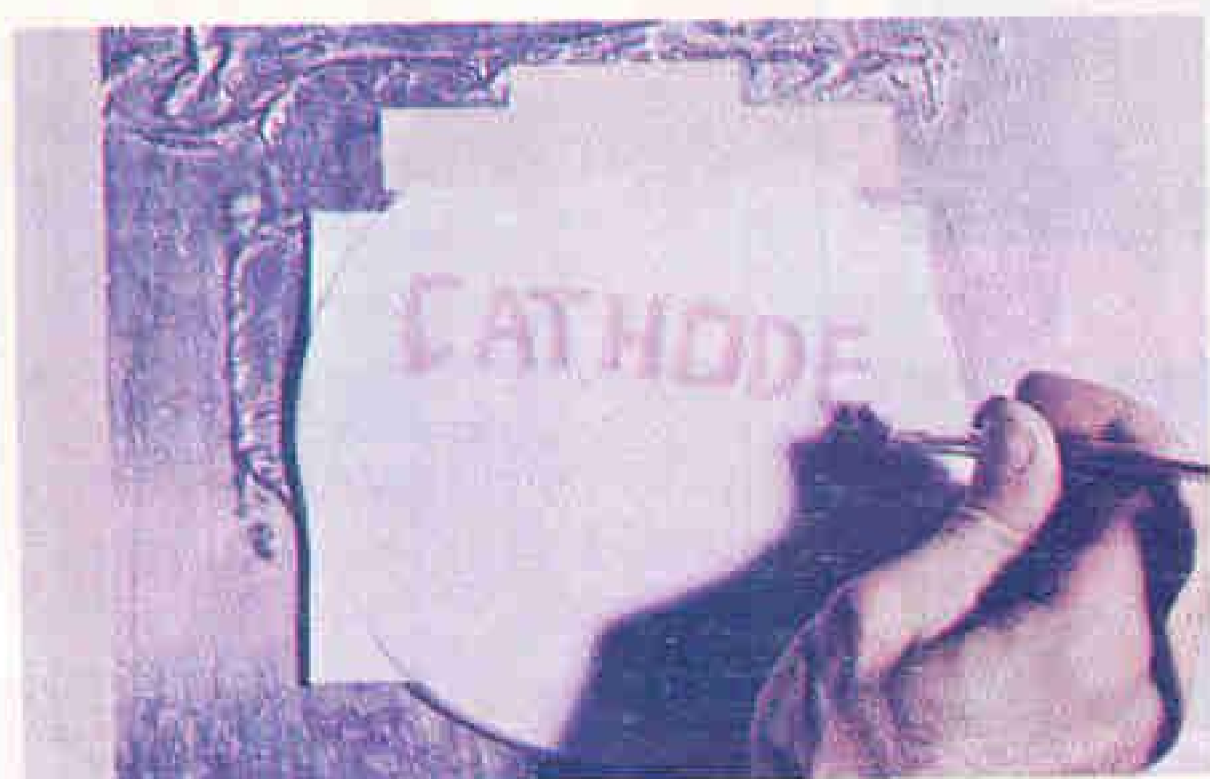
(a) (b) (c)

LÁMINA 4 Titulación de Cl^- por el método de Fajans con $AgNO_3$ y diclorofluorescencia (Demostración 9-1) *(a)* Indicador antes de iniciar la titulación. *(b)* El AgCl precipita antes del punto final. *(c)* Indicador adsorbido en el precipitado después del punto final.

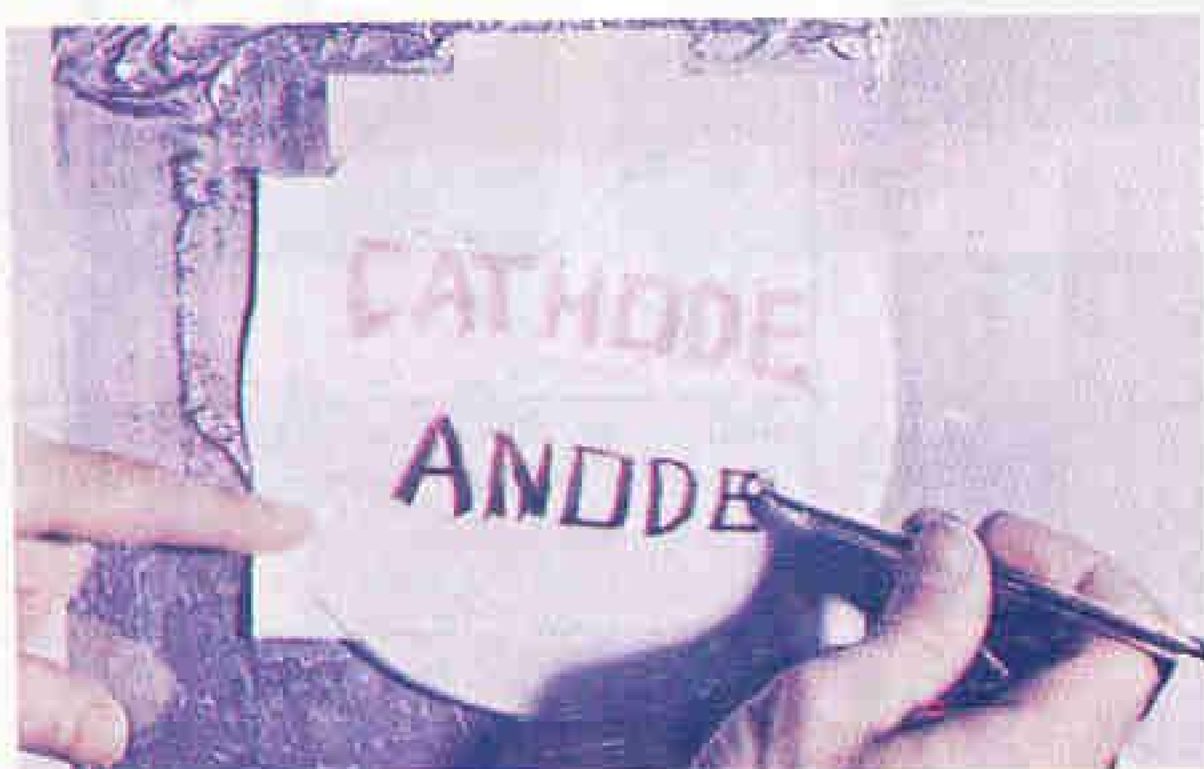


1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

LÁMINA 5 Azul de timol (Sección 11-5) Indicador ácido-base de azul de timol entre pH (izq.) y 11 (der.). Los valores de p*K* son 1.7 y 8.9.



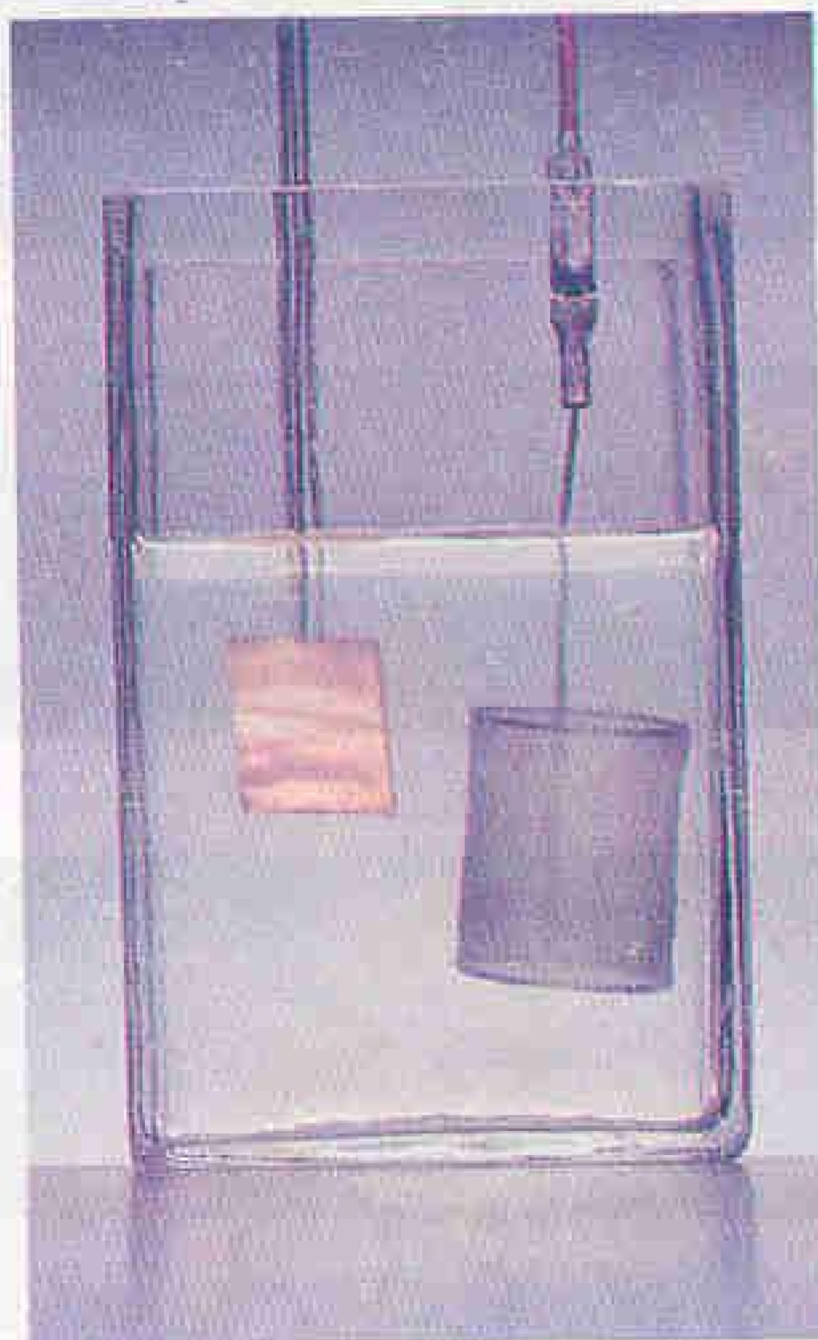
(a)



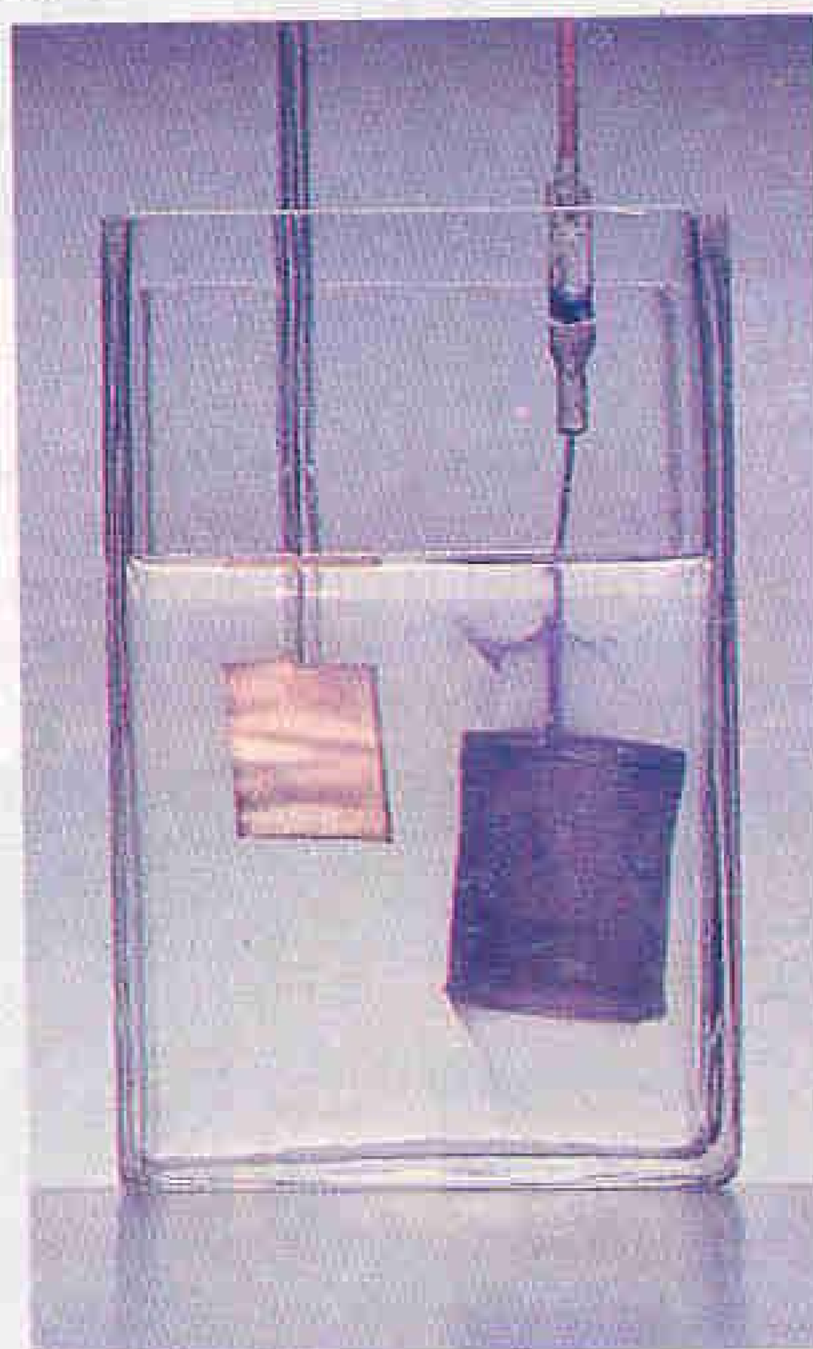
(b)

(c)

LÁMINA 11 Escritura electroquímica (Demostración 17-1) *(a)* Estilete utilizado como cátodo. *(b)* Estilete utilizado como ánodo. *(c)* El reverso de la hoja tiene polaridad opuesta a la del estilete, y produce el color opuesto en la hoja colocada detrás.

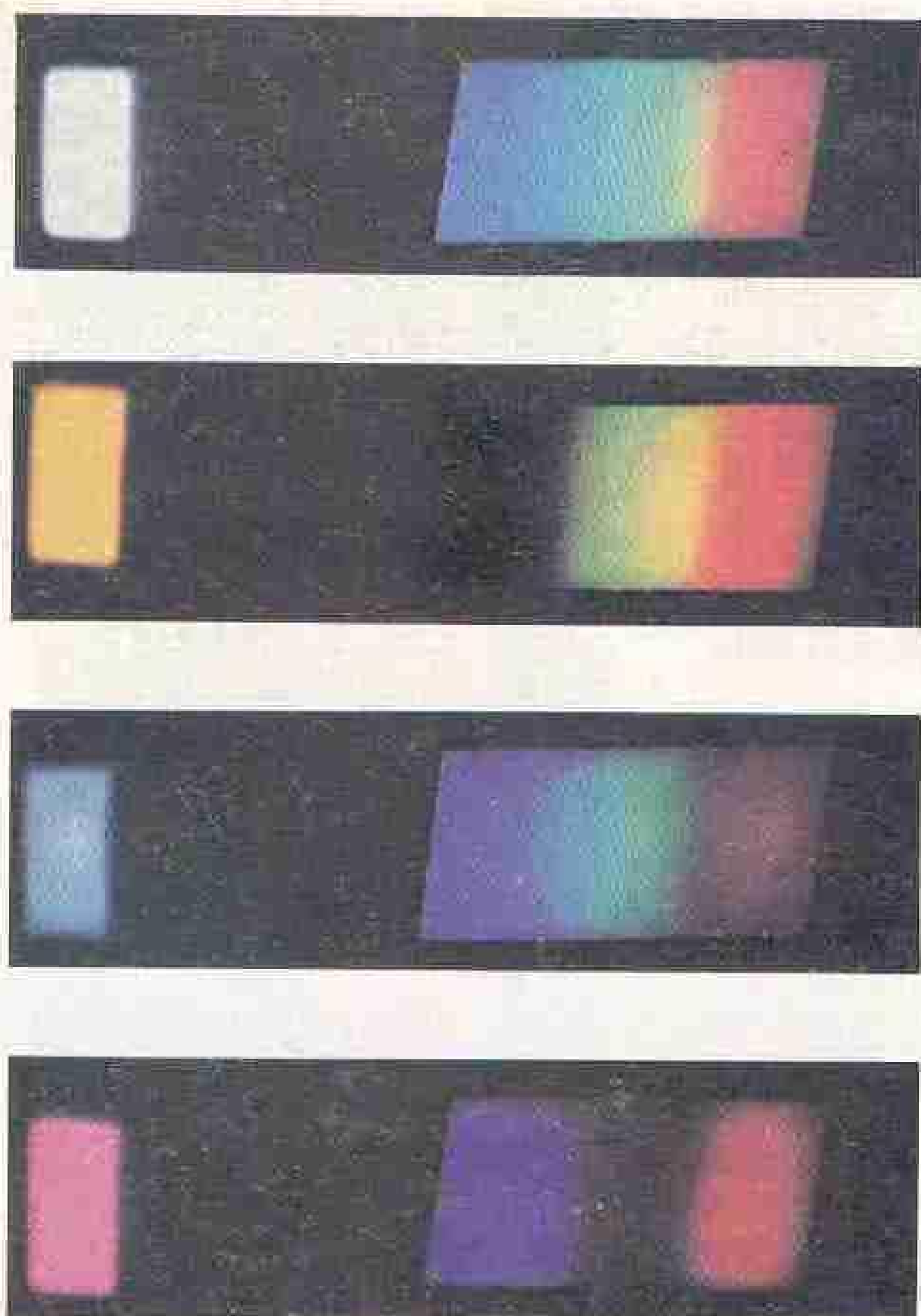


(a)

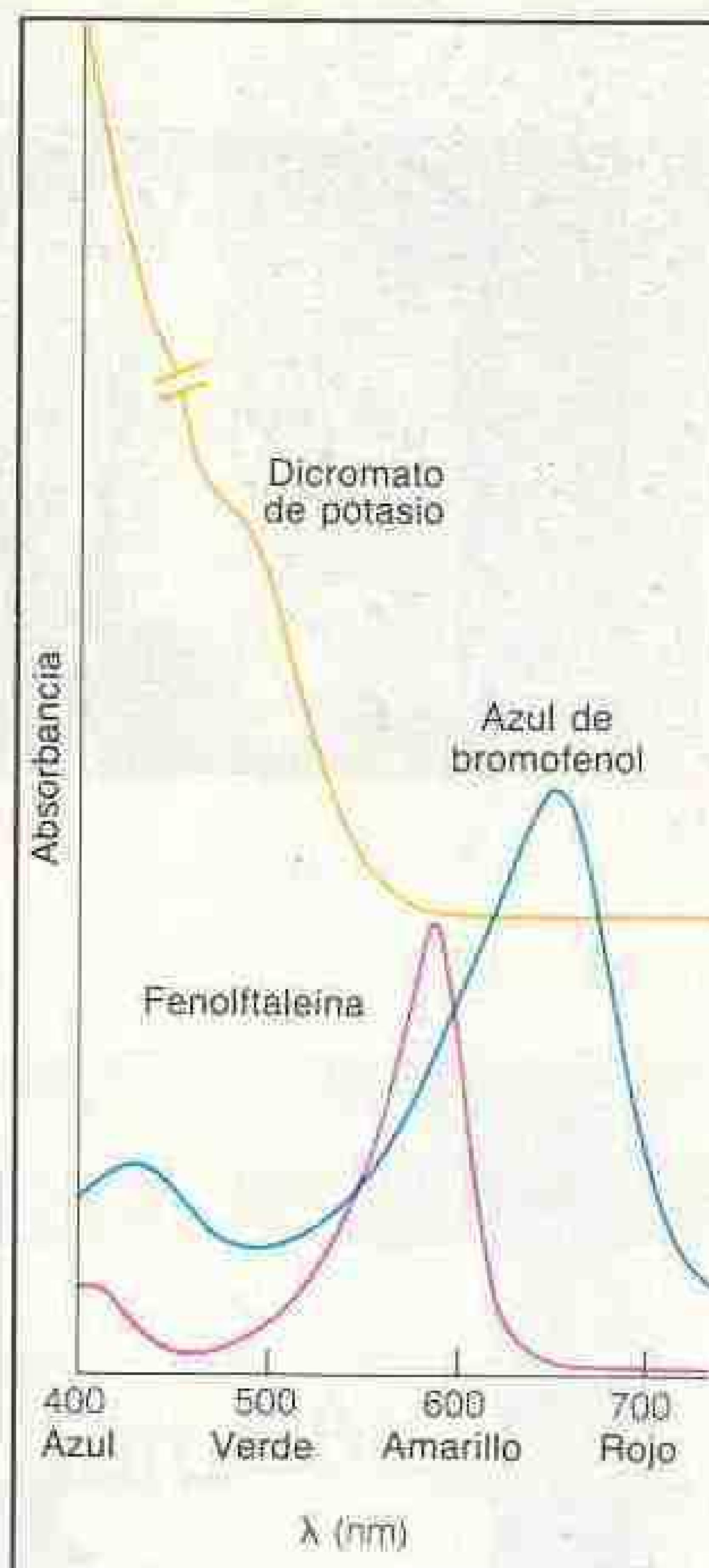


(b)

LÁMINA 12 Formación de una capa de difusión durante la electrólisis (Recuadro 18-1) *(a)* Electrodo de Cu (placa, izq.) y electrodo de Pt (malla cilíndrica, der.) sumergidos en una solución que contiene KI y almidón, sin corriente eléctrica. *(b)* Cuando circula corriente, se forma un complejo I_3^-— almidón en la superficie del ánodo de Pt.



(a)



(b)

LÁMINA 13 Espectros de absorción (Demostración 19-1) *(a)* Proyección de espectros visibles (de arriba abajo) de luz blanca, dicromato de potasio, azul de bromofenol y fenolftaleína. *(b)* Espectros visibles espectrofotométricos de los compuestos coloreados de la parte (a). Los espectros de azul de bromofenol y dicromato de potasio se desplazaron hacia arriba para mayor claridad.

LÁMINA 14 Dispersión por rejilla (Secc. 19-4) Espectro visible producido por la rejilla dentro del espectrofotómetro.

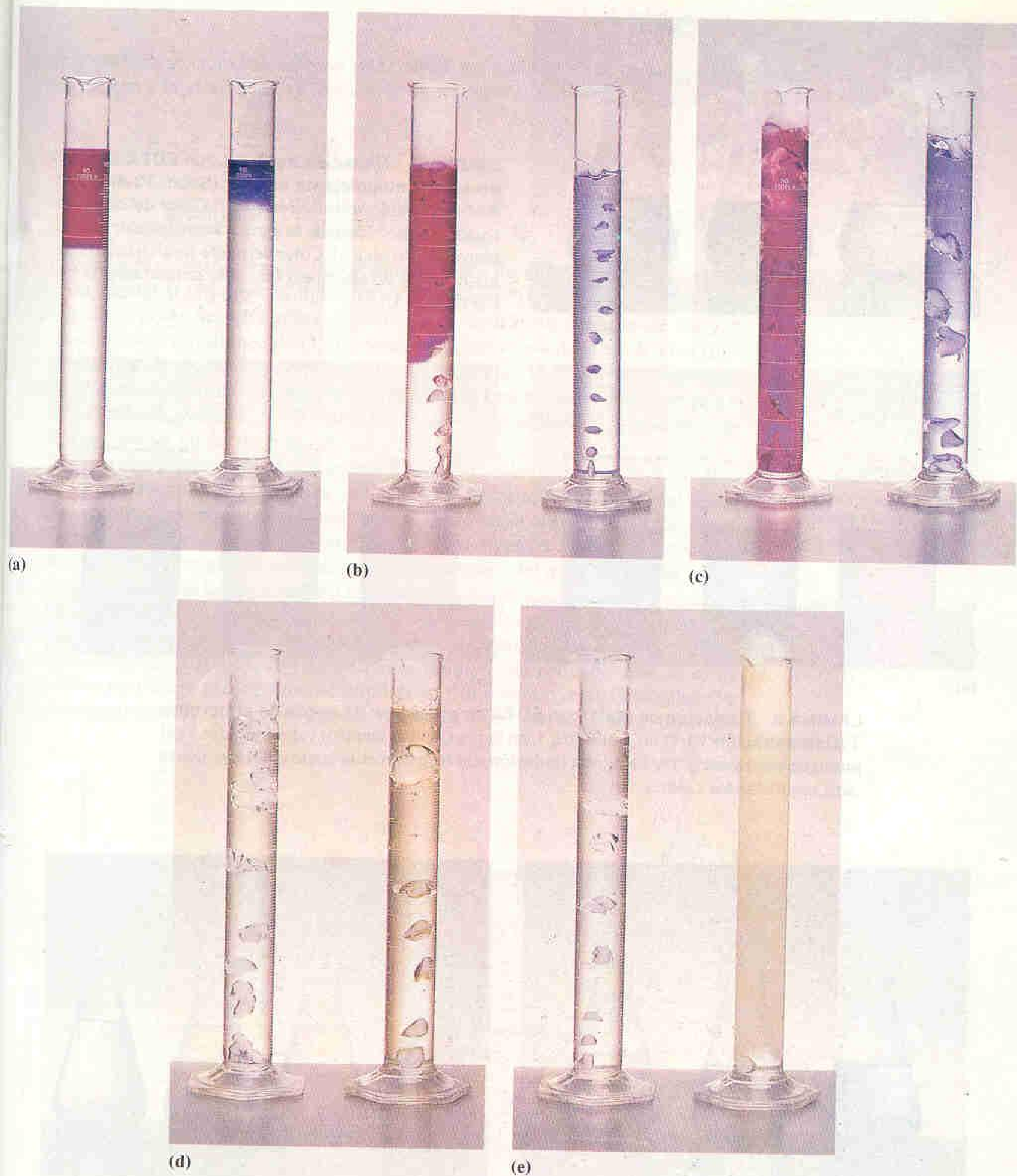


LÁMINA 6 Indicadores y acidez de CO_2 (Demostración 11-1) *(a)* Probetas antes de agregar hielo seco. Las soluciones indicadoras de fenolftaleína (izq.) y azul de bromotimol (der.) en etanol no se han mezclado todavía con la totalidad del contenido de las probetas. *(b)* La adición de hielo seco causa burbujeo y mezclado. *(c)* El mezclado continúa. *(d)* La fenolftaleína cambia a su forma ácida, incolora. El color del azul de bromotimol es el de la mezcla de sus formas ácida y básica. *(e)* Después de la adición de HCl y la agitación de la probeta de la derecha, puede verse que se liberan burbujas de CO_2 de la solución: el indicador cambia totalmente al color de su forma ácida.

LÁMINA 7 Titulación de Cu(II) con EDTA utilizando agente complejante auxiliar (Secc. 13-4) $CuSO_4$ 0.02 M antes de la titulación (izq.). Color del complejo Cu(II)-amoniaco después de agregar amortiguador de amoniaco, pH 10 (centro). Color del punto final cuando todos los ligandos de amoniaco han sido desplazados por el EDTA (der.).

(a)

(b)

LÁMINA 8 Titulación de Mg^{2+} con EDTA en presencia de negro de eriocromo T (Demostración 13-1) *(a)* Antes (izq.), en la proximidad (centro) y después (der.) del punto de equivalencia. *(b)* La misma titulación con rojo de metilo como colorante inerte para modificar los colores.

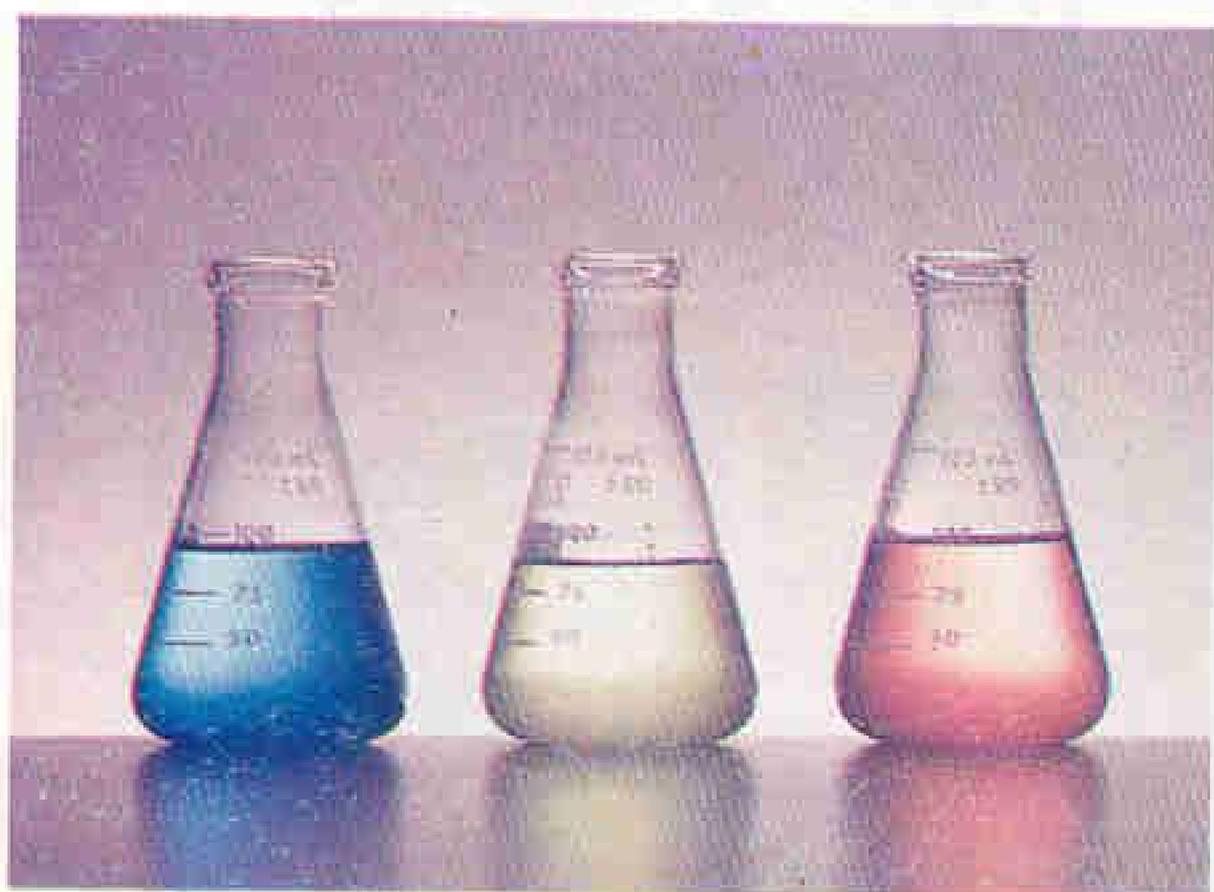


LÁMINA 9 Titulación de VO^{2+} con permanganato de potasio (Secc. 16-4; Experimento 25-9) Solución de VO^{2+}, azul, antes de la titulación (izq.). Mezcla de VO^{2+}, azul, y VO_2^+, amarillo, durante la titulación (centro). Color oscuro del MnO_4^- en el punto final (der.).

LÁMINA 10 Titulación yodométrica (Secc. 16-4; Experimento 25-10) Solución de I_3^- (izq.) Solución de I_3^- antes del punto final de la titulación con $S_2O_3^{2-}$ (centro izq.), solución de I_3^- inmediatamente antes del punto final, con indicador de almidón presente (centro der.). En el punto final (der.).

Suponiendo que el O_2 se desprende a una presión parcial de 0.20 atm, el potencial requerido para la electrólisis se calcularía de manera simplista como sigue:

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{n} \log \frac{P_{O_2}^{1/2}[H^+]^2}{[Cu^{2+}]}$$

$$= -0.890 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{(0.20)^{1/2}(1.0)^2}{(0.20)} = -0.900 \text{ V} \qquad (17\text{-}13)$$

En ausencia de cualesquiera efectos de polarización, no es de esperar que ocurra reacción alguna si el potencial aplicado es más positivo que −0.900 V. Cuando el potencial es más negativo que ese valor, es de esperar un depósito de Cu y el desprendimiento simultáneo de O_2. El comportamiento real de la electrólisis (utilizando un par de electrodos de Pt) se muestra en la Fig. 17-8. A bajas tensiones, a las que no se esperaría corriente alguna, se observa una pequeña corriente denominada **corriente residual**. A −0.900 V no ocurre nada especial. La reacción comienza realmente en la vecindad de los −2 V.

¿Por qué es necesario aplicar un potencial considerablemente más negativo que 0.900 V para que la reacción ocurra con velocidad apreciable? La principal causa es el sobrepotencial para la formación del oxígeno en la superficie de Pt. En la Tabla 17-1 se observa que se requiere un potencial extra de aproximadamente 1 V para vencer la energía de activación de la oxidación del agua en un electrodo de platino pulido, a fin de formar $O_2(g)$ como producto.

Se requiere un sobrepotencial de aproximadamente 1 V para vencer la barrera de formación de O_2 en el ánodo.

¿Por qué se observa una corriente residual a potenciales pequeños? Debe ocurrir alguna oxidación en el ánodo y alguna reducción (en cantidad igual) en el cátodo, para justificar la existencia de esta corriente residual. Es probable que en estas reacciones partieipen principalmente impurezas. Por ejemplo, el oxígeno disuelto puede reducirse a H_2O_2, y el Fe^{3+} puede reducirse a Fe^{2+} en el cátodo. También

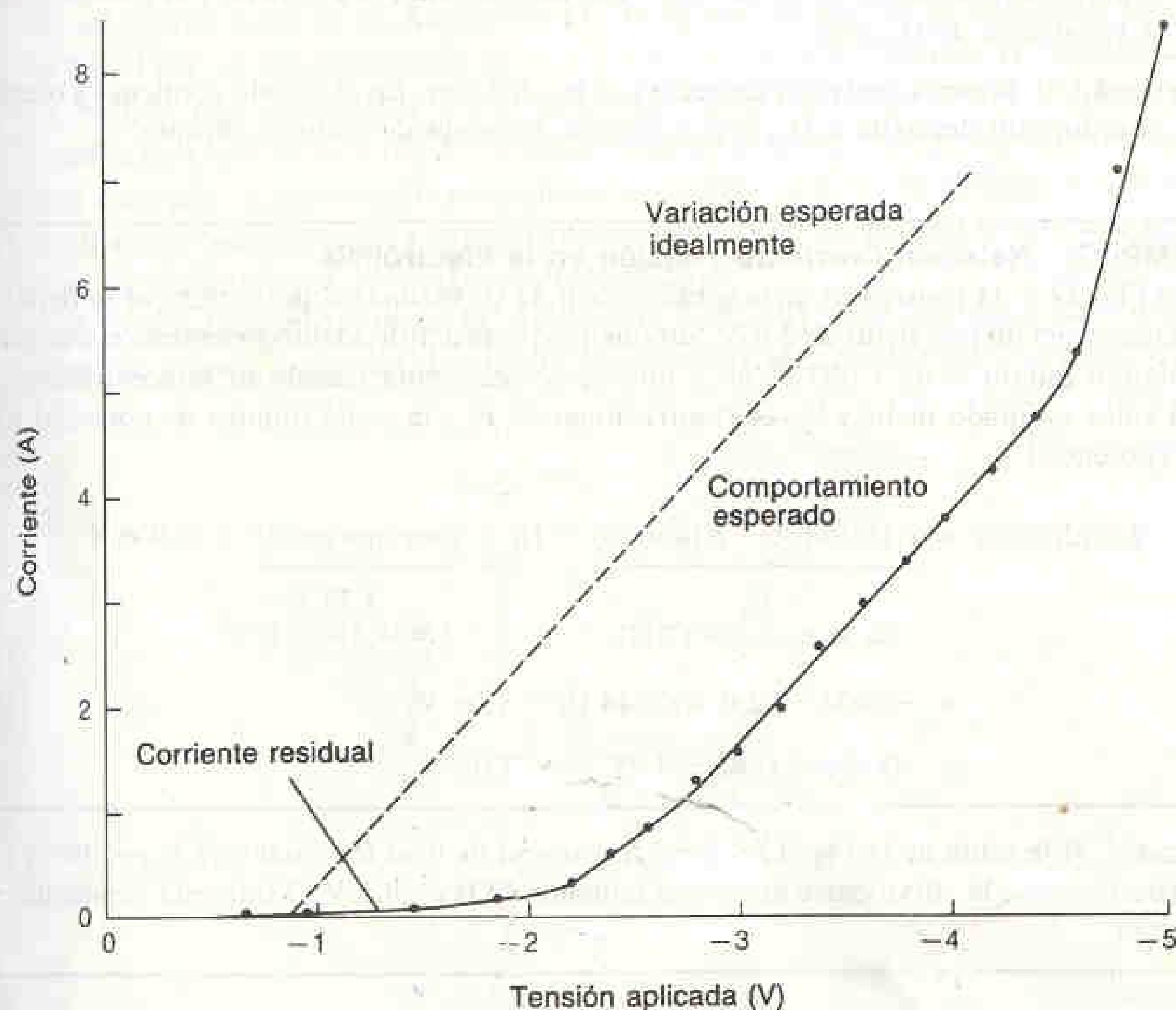


Figura 17-8
Curva corriente-tensión para la electrólisis de $CuSO_4$ 0.2 M en $HClO_4$ 1 M en atmósfera de N_2, obtenida con el equipo de la Fig. 17-7.

pueden reducirse óxidos que contaminan la superficie del electrodo. En el ánodo, alguna cantidad pequeña de agua puede oxidarse o alguna impureza oxidable puede reaccionar.

Otra razón por la que el cálculo en la ecuación 17-13 es simplista es que cuando el cobre se deposita sobre un electrodo de platino, la actividad inicial del Cu(*s*) es infinitamente pequeña. El cálculo en la ecuación 17-13 presupone que el cobre se deposita sobre una superficie de este metal, para la cual la actividad del cobre es unitaria. Supóngase que en algún momento del inicio del depósito de Cu(*s*) sobre Pt, la actividad de Cu(*s*) sobre la superficie de Pt es de 10^{-6}. Entonces, una estimación más realista del potencial para la Reacción 17-12 es como sigue:

Obsérvese el valor de [Cu(*s*)] en esta ecuación.

$$E = E^\circ - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{P_{O_2}^{1/2}[H^+]^2[Cu(s)]}{[Cu^{2+}]}$$

$$= -0.890 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{(0.20)^{1/2}(1.0)^2(10^{-6})}{(0.20)} = -0.722\ V \qquad (17\text{-}14)$$

Esto es, cuando se ha depositado una muy pequeña cantidad de cobre, la actividad del Cu(*s*) es mucho menor que la unidad. No es necesario aplicar un potencial tan elevado para electrolizar Cu^{2+} en estas circunstancias.

La curva de la Fig. 17-8 puede explicarse entonces de la manera siguiente:

Corriente residual

1. Al principio existe una pequeña corriente residual, debido tanto a la oxidación y reducción de impurezas como a una pequeña cantidad de la electrólisis deseada.
2. A un potencial suficientemente negativo, la electrólisis deseada es la reacción predominante. El potencial se desplaza de E_{eq} debido al sobrepotencial para la formación de oxígeno.

Caída óhmica de potencial (potencial óhmico)

3. Para potenciales más negativos, la corriente varía en forma esencialmente lineal con el potencial, siguiendo la ley de Ohm. La relación entre la corriente y la tensión indica la resistencia de la celda.

Electrólisis del solvente

4. A −4.6 V, la curva se desvía respecto a la ley de Ohm. En el cátodo comienza a ocurrir la reducción del agua a H_2, y la corriente aumenta de manera abrupta.

EJEMPLO: Relación Corriente-Tensión en la Electrólisis

En la Fig. 17-8, la resistencia de la celda es de 0.44 Ω. Estimar el potencial que se requiere para mantener una corriente de 2.0 A. Supóngase que la densidad de corriente en el electrodo de platino pulido es de 1 000 A/m² y que no se tiene polarización de concentración.

El valor estimado incluye las concentraciones de E_{eq}, la caída óhmica de potencial y el sobrepotencial.

$$E(\text{aplicado}) = \underbrace{E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})}_{\substack{E_{eq} \\ \text{(de la ecuación 17-13)}}} - IR - \underbrace{\text{sobrepotencial}}_{\substack{1.28\ V \\ \text{(de la Tabla 17-1)}}} = 0.900\ V$$

$$= -0.900 - (2.0\ A)(0.44\ \Omega) - 1.28\ V$$

$$= -0.900 - 0.88 - 1.28 = -3.04\ V$$

Pregunta: Si la celda de la Fig. 17-8 tiene resistencia de 0.44 Ω, ¿cuál será la pendiente de la parte lineal de la curva entre aproximadamente −3.0 y −4.5 V? Mida esta pendiente en la figura.

Electrólisis a Tensión Constante

Ahora se sabe que el potencial calculado para una celda simple reversible debe modificarse a fin de incluir las contribuciones del potencial óhmico y el sobrepotencial.

$$E(\text{aplicado}) = \underbrace{E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})} - IR - \text{sobrepotencial} \qquad (17\text{-}15)$$

E_{eq} calculado para una celda reversible cuando la corriente que circula es despreciable

Supóngase que el potencial aplicado durante una electrólisis se mantiene en un valor constante. Por ejemplo, podría electrolizarse Cu^{2+} 0.10 M en HNO_3 1.0 M a −2.0 V. A medida que el Cu(*s*) se deposita, la concentración de Cu^{2+} en solución disminuye. Llega un momento en que Cu^{2+} en solución es demasiado pequeña, y el transporte de este ion hacia el cátodo no puede realizarse con la rapidez suficiente para que se mantenga constante la corriente inicial en la celda. Puesto que la corriente disminuye, el potencial óhmico y el sobrepotencial también decrecen. El valor de *E*(ánodo) es muy constante debido a la alta concentración de solvente que se oxida en el ánodo. (Recuérdese que la reacción anódica es $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$.)

Pregunta: ¿Por qué la caída óhmica de potencial y el sobrepotencial decrecen a medida que la corriente disminuye?

Ahora consideremos la ecuación 17-15: Si *E*(aplicado) y *E*(ánodo) son constantes y si la caída anódica de potencial y el sobrepotencial disminuyen, entonces *E*(cátodo) debe volverse más negativo para conservar la igualdad algebraica. Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 17-9. El valor de *E*(cátodo) sigue disminuyendo hasta que es lo suficientemente negativo para reducir H^+ a H_2:

E(cátodo) se vuelve más negativo a medida que se consume Cu^{2+}, debido a la polarización de concentración.

$$H^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad (17\text{-}16)$$

El sobrepotencial de la Reacción 17-16 define en dónde se aplanará la curva de la Fig. 17-9. A un potencial cercano a −0.4 V, la reducción de H^+ se hace estable. A medida que *E*(cátodo) decae desde su valor inicial de +0.3 V hasta su valor estable cercano a −0.4 V, otros iones presentes en la solución pueden reaccionar. Por ejemplo, si estuvieran presentes Co^{2+}, Sn^{2+} y Ni^{2+}, se reducirían. Por lo tanto, la **electrólisis a tensión constante** no es selectiva. Cualquier soluto que se reduzca más fácilmente que H^+ será electrolizado.

A veces, la liberación de H_2 debilita el depósito en el cátodo y hace que se desmorone y desprenda del electrodo. Para evitar este problema e impedir que el po-

Figura 17-9 Representación esquemática de la dependencia de *E*(cátodo) respecto al tiempo para una electrólisis a tensión aplicada constante.

Un *despolarizador catódico* se reduce antes que el solvente. Impide que *E*(cátodo) se vuelva tan negativo que se reduzcan el agua y las impurezas. Para las reacciones de *oxidación*, algunos *despolarizadores anódicos* comunes son hidrazina, N_2H_4, e hidroxilamina, NH_2OH.

tencial del cátodo se vuelva tan negativo que ocurra la reducción no deseada de otros iones, se añade a la solución un **despolarizador catódico**, como NO_3^-. El despolarizador catódico se reduce más fácilmente que el H^+ y genera un producto inofensivo.

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O \qquad (17\text{-}17)$$

Por inspección de los potenciales de reducción, se esperaría que el NO_3^- se redujera *antes* que el Cu^{2+}, puesto que para la Reacción 17-17 se tiene que $E° = 0.880$ V, mientras que para la reducción de Cu^{2+}, $E° = 0.337$ V. Es claro que el sobrepotencial de reducción del NO_3^- es suficientemente alto para que ocurra primero la reducción del Cu^{2+}.

La selectividad de una electrólisis puede ser afectada por el pH y por la presencia de agentes quelantes.

La electrólisis puede hacerse un poco más selectiva mediante el control del pH. En las soluciones fuertemente ácidas, el Cu^{2+} puede reducirse sin que se produzca la reducción simultánea de iones como Zn^{2+}, Ni^{2+} o Cd^{2+}, debido a que el H^+ se reduce más fácilmente que estos iones. Si la concentración de H^+ no es suficientemente alta, estos iones metálicos se reducirán antes que el H^+. El comportamiento redox de varios analitos también es afectado de manera predecible por los agentes quelantes, los cuales tienden a estabilizar los cationes y por tanto los hacen más difíciles de reducir. Analitos que no pueden separarse en un electrólito dado pueden hacerlo en otro con capacidad complejante distinta.

Electrólisis a Corriente Constante

Pregunta: ¿Cómo cambiaría la curva de la Fig. 17-9 si la electrólisis se realizara a corriente constante?

La **electrólisis a corriente constante** es el procedimiento menos selectivo. La polarización de concentración reduce la corriente cuando la tensión aplicada es constante. Para mantener una corriente constante, la magnitud del potencial aplicado debe aumentar de manera progresiva. El potencial del cátodo se vuelve rápidamente más negativo hasta que se nivela en un valor fijado por la reducción de H^+ o de un despolarizador catódico. Mientras tanto sigue la reducción del analito de interés.

Electrólisis a Potencial Controlado

Se ha visto que la electrólisis que se realiza a tensión aplicada constante o a corriente constante es muy poco selectiva. En ambas técnicas el potencial catódico se vuelve cada vez más negativo, y conduce a la reducción de otras especies diferentes del analito deseado. Una *celda con tres electrodos* (como la que se muestra en la Fig. 17-10) puede usarse para mantener un *potencial catódico constante*, con lo cual se incrementa en grado considerable la selectividad de la electrólisis.

Electrodo de trabajo: aquél en el que ocurre la reacción analítica.

Electrodo auxiliar: el otro electrodo necesario para que circule la corriente.

Electrodo de referencia: tercer electrodo, utilizado para medir el potencial del electrodo de trabajo.

El electrodo en que se realiza la reacción de interés se denomina **electrodo de trabajo.** El electrodo de calomel se utiliza como **electrodo de referencia,** mediante el cual puede medirse el potencial del electrodo de trabajo. El tercer electrodo (asociado al de trabajo para el paso de la corriente) se llama **electrodo auxiliar**. En los electrodos de trabajo y auxiliar circula corriente significativa, y en el electrodo de referencia la corriente es despreciable.

En la *electrólisis a potencial controlado* se mantiene constante la tensión entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, pero sí cambia la tensión entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. En la *electrólisis a tensión constante*, lo que se mantiene invariable es la diferencia de potencial entre estos dos últimos.

En una **electrólisis a potencial controlado**, la tensión aplicada entre los electrodos de trabajo y auxiliar se hace variar de manera que la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia sea *constante*. El potencial del cátodo puede mantenerse en un valor constante por medio de un dispositivo electrónico llamado **potenciostato.**

Para ver por qué un potencial catódico constante permite un depósito selectivo del analito, consideremos una solución que contiene Cu^{2+} 0.1 M y Sn^{2+} 0.1 M.

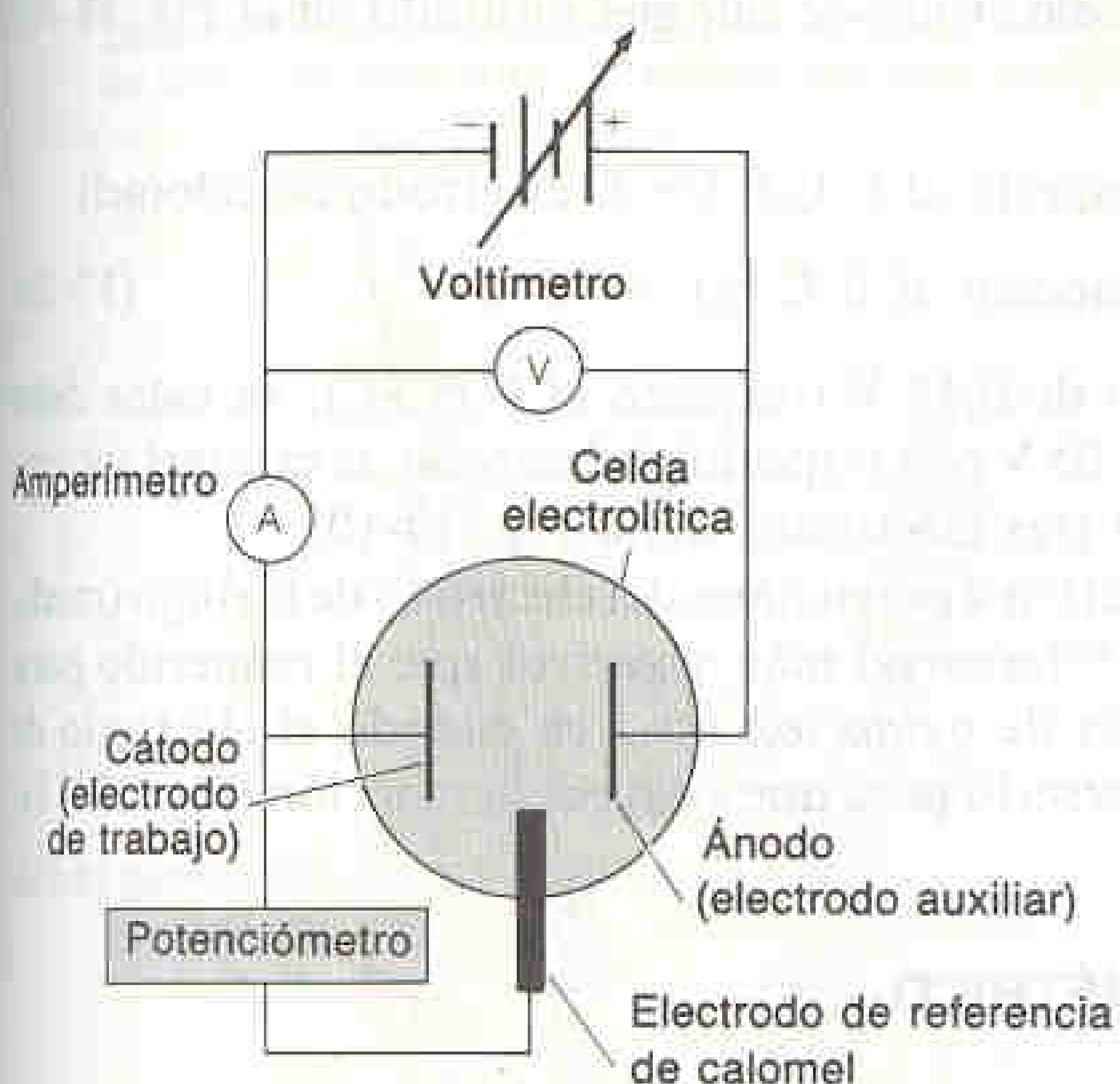


Figura 17-10
Circuito para realizar electrólisis empleando potencial catódico constante. Los símbolos utilizados habitualmente para los electrodo son:

—○ electrodo de trabajo
—| electrodo auxiliar
—→ electrodo de referencia

A partir de los potenciales normales que se indican en seguida, se espera que el Cu^{2+} se reduzca más fácilmente que el Sn^{2+}:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad E^\circ = 0.339 \text{ V}$$

$$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s) \quad E^\circ = -0.141 \text{ V}$$

El potencial de cátodo al que debe reducirse el Cu^{2+} se calcula como sigue:

$$E(\text{cátodo}) = 0.339 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.31 \text{ V} \qquad (17\text{-}18)$$

Cuando se ha depositado 99.99% del Cu^{2+}, la concentración de Cu^{2+} que permanece en la solución debe ser 10^{-5} M, y el potencial de cátodo que se requiere para proseguir con la reducción es

$$E(\text{cátodo}) = 0.339 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{10^{-5}} = 0.19 \text{ V} \qquad (17\text{-}19)$$

Por lo tanto, a un potencial catódico de 0.19 V, se espera un depósito completo del cobre. ¿Se reduciría el Sn^{2+} a este potencial? Para depositar Sn(*s*) de una solución que contiene Sn^{2+} 0.1 M, se requiere un potencial catódico de −0.17 V:

$$E(\text{cátodo, para la reducción de } Sn^{2+}) = -0.141 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Sn^{2+}]}$$

$$= -0.141 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{0.1} = -0.17 \text{ V} \qquad (17\text{-}20)$$

No se espera una reducción significativa de Sn^{2+} a un potencial de cátodo más positivo que −0.17 V.

Si el potencial del *cátodo* se mantiene constante en un valor cercano a 0.19 V, se predice que reaccionará 99.99% del Cu^{2+}, sin que se deposite Sn^{2+}. Por otra parte, si se hiciera trabajar la celda con una tensión constante entre los electrodos de trabajo y auxiliar, el potencial de cátodo se comportaría como en la Fig. 17-9 y se reduciría Sn^{2+}. El precio de realizar una reducción selectiva con potencial de cátodo constante es que la intensidad de la corriente disminuye y la reacción es más lenta que en el caso de una electrólisis a tensión aplicada constante.

Potencial controlado significa que se mantiene una diferencia de potencial constante entre los electrodos de trabajo y *de referencia*. Una *tensión constante* significa que se aplica una diferencia de potencial constante entre los electrodos de trabajo y *auxiliar*. El potencial controlado permite una alta selectividad, pero el procedimiento es más lento que la electrólisis a tensión constante.

Los potenciales de cátodo calculados mediante las ecuaciones 17-18 a 17-20 se expresan implícitamente con respecto al electrodo normal de hidrógeno (puesto que E° se toma de una tabla de potenciales estándares). Para calcular el potencial

que se mediría con respecto a un electrodo de calomel saturado en la Fig. 17-10, se utiliza la relación

El diagrama de la página 347 recordará al lector por qué es válida la ecuación 17-21.

$$E(\text{respecto al E.C.S.}) = E(\text{respecto al E.C.S.}) - E(\text{electrodo de calomel})$$
$$= E(\text{respecto al E.C.S.}) - 0.241 \quad (17\text{-}21)$$

Para tener un potencial catódico de 0.19 V (respecto al E.N.H.), su valor debe mantenerse en $0.19 - 0.241 = -0.05$ V con respecto al electrodo de calomel saturado de referencia en la celda con tres electrodos de la Fig. 17-10.

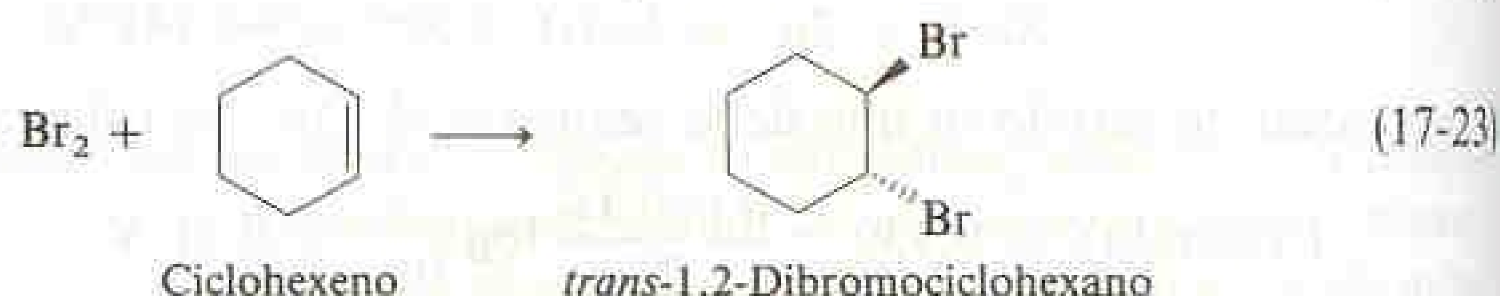
Las reacciones de *reducción* ocurren a potenciales del electrodo de trabajo (medidos con respecto al electrodo de referencia) más *negativos* que el requerido para iniciar la reacción. Las reacciones de *oxidación* ocurren cuando el electrodo de trabajo es más *positivo* que lo necesario para que empiece la reacción (Fig. 17-11).

17-4 ANÁLISIS COULOMBIMÉTRICO

Los *métodos coulombimétricos* se basan en la determinación del número de electrones que participan en una reacción química.

La **coulombimetría** se basa en la cuantificación de los electrones utilizados en una reacción química. Por ejemplo, el ciclohexeno puede titularse con Br_2 generado por la oxidación electrolítica de Br^-:

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \quad (17\text{-}22)$$



Reducciones | Oxidaciones

No ocurre reducción

Potencial de electrodo para la reacción

La reacción ocurre cuando el electrodo de trabajo es más negativo de lo necesario

La reacción ocurre cuando el electrodo de trabajo es más positivo de lo necesario

Potencial de electrodo para la reacción

No ocurre oxidación

(Más negativo) ← Potencial del electrodo de trabajo → (Más positivo)

Figura 17-11
La *reducción* ocurre a potenciales del electrodo de trabajo más *negativos* que el requerido para iniciar la reacción. La *oxidación* ocurre a potenciales del electrodo de trabajo más *positivos* que el requerido para iniciar la reacción.

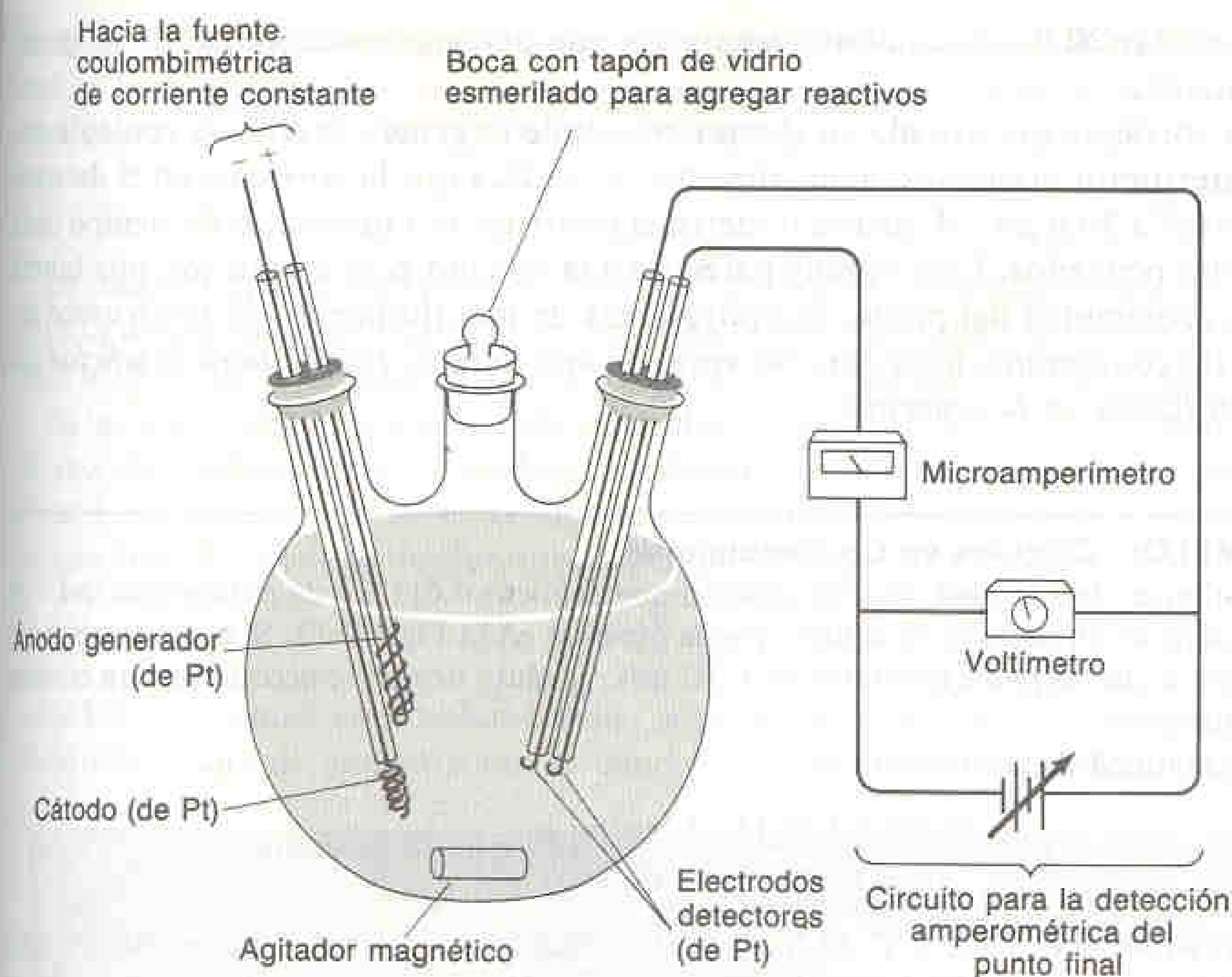


Figura 17-12 Equipo para la titulación coulombimétrica de ciclohexeno con Br_2. La solución contiene ciclohexeno, KBr 0.15 M y acetato mercúrico 3 mM en un solvente mixto constituido por ácido acético, metanol y agua. El acetato mercúrico cataliza la adición de Br_2 a la olefina. [Adaptado de D. H. Evans, *J. Chem. Ed.*, **45**, 88 (1968).]

En esta sucesión de reacciones se genera la cantidad de Br_2 justo necesaria para reaccionar con todo el ciclohexeno. La cantidad (en moles) de electrones liberada en la Reacción 17-22 será igual a dos veces la cantidad (en moles) de Br_2 y, por lo tanto, igual a dos veces la cantidad de ciclohexeno.

La reacción se efectúa de manera satisfactoria en el equipo de la Fig. 17-12. El Br_2 se genera del lado izquierdo, en el ánodo de Pt. A medida que se forma el Br_2, reacciona con el ciclohexeno. Cuando todo el ciclohexeno se ha consumido, la concentración de Br_2 en la solución aumenta repentinamente, lo que indica el fin de la reacción.

La **amperometría** se basa en la medición de la intensidad de la corriente eléctrica. Los métodos amperométricos se consideran con más detalle en el Cap. 18.

El incremento en la concentración de Br_2 se detecta *amperométricamente*, por medio del circuito que se presenta del lado derecho de la Fig. 17-12. Se aplica una pequeña diferencia de potencial (~ 0.25 V) entre los dos electrodos de la derecha. Esta diferencia de potencial no es lo suficientemente grande para electrolizar alguno cualquiera de los solutos, por lo que sólo una pequeña corriente residual de intensidad < 1 μA circula a través del sensible microamperímetro (instrumento que mide pequeñas intensidades de corriente). Cuando $[Br_2]$ aumenta de manera repentina puede circular una corriente debido a las siguientes reacciones:

$$\text{Ánodo detector:} \quad 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad (17\text{-}24)$$

$$\text{Cátodo detector:} \quad Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad (17\text{-}25)$$

El incremento brusco de la corriente se considera indicativo del punto final de la titulación del ciclohexeno.

En la práctica, se genera primero una cantidad suficiente de Br_2 en ausencia de ciclohexeno para que la lectura de la corriente sea igual a 20.0 μA. Cuando se añade el ciclohexeno, la corriente cae hasta un valor muy pequeño debido a que se consume el bromo. El bromo se genera coulombimétricamente, y como punto final se toma el punto en que el amperímetro indica de nuevo una lectura de 20.0 μA. Este punto final es más reproducible que un "repentino incremento de la corriente". Además, puesto que la reacción empieza con suficiente Br_2 para

transportar 20.0 μA, cualquier impureza que pudiera reaccionar con Br_2 queda eliminada.

La corriente que circula en el circuito donde se genera bromo se controla con un interruptor accionado manualmente. A medida que la corriente en el detector se acerca a 20.0 μA, el operador cierra el interruptor a intervalos de tiempo cada vez más pequeños. Esto es muy parecido a la adición gota a gota con una bureta en la proximidad del punto de equivalencia de una titulación. *El interruptor del circuito coulombimétrico hace las veces de una llave de bureta para la adición del* Br_2 *utilizado en la reacción.*

EJEMPLO: Cálculos en Coulombimetría

Un volumen de 2.000 mL de una solución que contiene 0.611.3 g de ciclohexeno/mL está listo para ser titulado en el equipo que se presenta en la Fig. 17-12. Si el coulombímetro se opera a una corriente constante de 4.825 mA, ¿cuánto tiempo se necesitará para efectuar la titulación?

La cantidad de ciclohexeno es

$$\frac{(2.000 \text{ mL})(0.611\,3 \text{ mg/mL})}{(82.146 \text{ mg/mmol})} = 0.014\,88 \text{ mmol}$$

En las Reacciones 17-22 y 17-23, cada mol de ciclohexeno consume un mol de Br_2, que a su vez requiere que dos moles de electrones circulen en el circuito. Para que reaccione 0.014 88 mol de ciclohexeno, deben circular 0.029 76 mol de electrones. A partir de la ecuación 17-6 se puede escribir

$$\text{Moles de e}^- = \frac{I \cdot t}{F} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{(\text{moles de e}^-)F}{I}$$

$$t = \frac{(0.029\,76 \times 10^{-3} \text{ mol})(96\,485 \text{ C/mol})}{(4.825 \times 10^{-3} \text{ C/s})} = 595.1 \text{ s}$$

Se requerirá un poco menos de 10 minutos para que se complete la reacción si la corriente es constante.

Ventajas de la coulombimetría:

1. Exactitud
2. Sensibilidad
3. Generación *in situ* de reactivos inestables

Este ejemplo ilustra la exactitud y sensibilidad que pueden obtenerse con las titulaciones coulombimétricas. Una fuente eléctrica comercial típica para la coulombimetría produce corriente con exactitud de ~0.1%. Con extremo cuidado, el valor de la constante de Faraday se ha determinado por coulombimetría con exactitud de varias partes por millón (véase el Recuadro 17-2). Prestando cuidadosa atención al circuito electrónico, es posible realizar la titulación coulombimétrica de Cl^- con concentración de 10^{-5} M (0.3 ppm).[+] Otra ventaja de las titulaciones coulombimétricas es que reactivos inestables como Ag(II), Cu(I), Mn(III) y Ti(III) se generan y utilizan en el mismo medio de reacción. No se requiere manipular reactivos en el aire o transferirlos de un recipiente a otro.

Algunos Detalles de la Coulombimetría

Tipos de Coulombimetría

En los dos métodos coulombimétricos usuales se emplea una *corriente constante o un potencial constante*. Las técnicas de corriente constante, como en el ejemplo

[+] M. J. Zetlmeisl y D. F. Lawrence, *Anal. Chem.* 49, 1557 (1977).

anterior de Br_2/ciclohexeno, se denominan **titulaciones coulombimétricas**. Si se conoce la intensidad de la corriente, para evaluar la cantidad de carga (ecuación 17-5) sólo es necesario medir el tiempo requerido para que se complete la reacción:

$$q = I \cdot t \qquad (17\text{-}5)$$

La coulombimetría a potencial controlado es intrínsecamente más selectiva que la técnica a corriente constante, por la misma razón que el análisis electrogravimétrico a potencial controlado es más selectivo que la electrólisis a tensión constante.

Pregunta: ¿Por qué?

En la coulombimetría a potencial controlado, la corriente inicial es grande pero decrece exponencialmente a medida que disminuye la concentración del analito. Puesto que la corriente no es constante, la cantidad de carga debe medirse por integración de la corriente durante el tiempo de reacción:

$$q = \int_0^t I\,dt \qquad (17\text{-}26)$$

En las titulaciones coulombimétricas, se suministra una corriente constante en cuanto la fuente de alimentación se conecta a los electrodos. Dicha fuente está

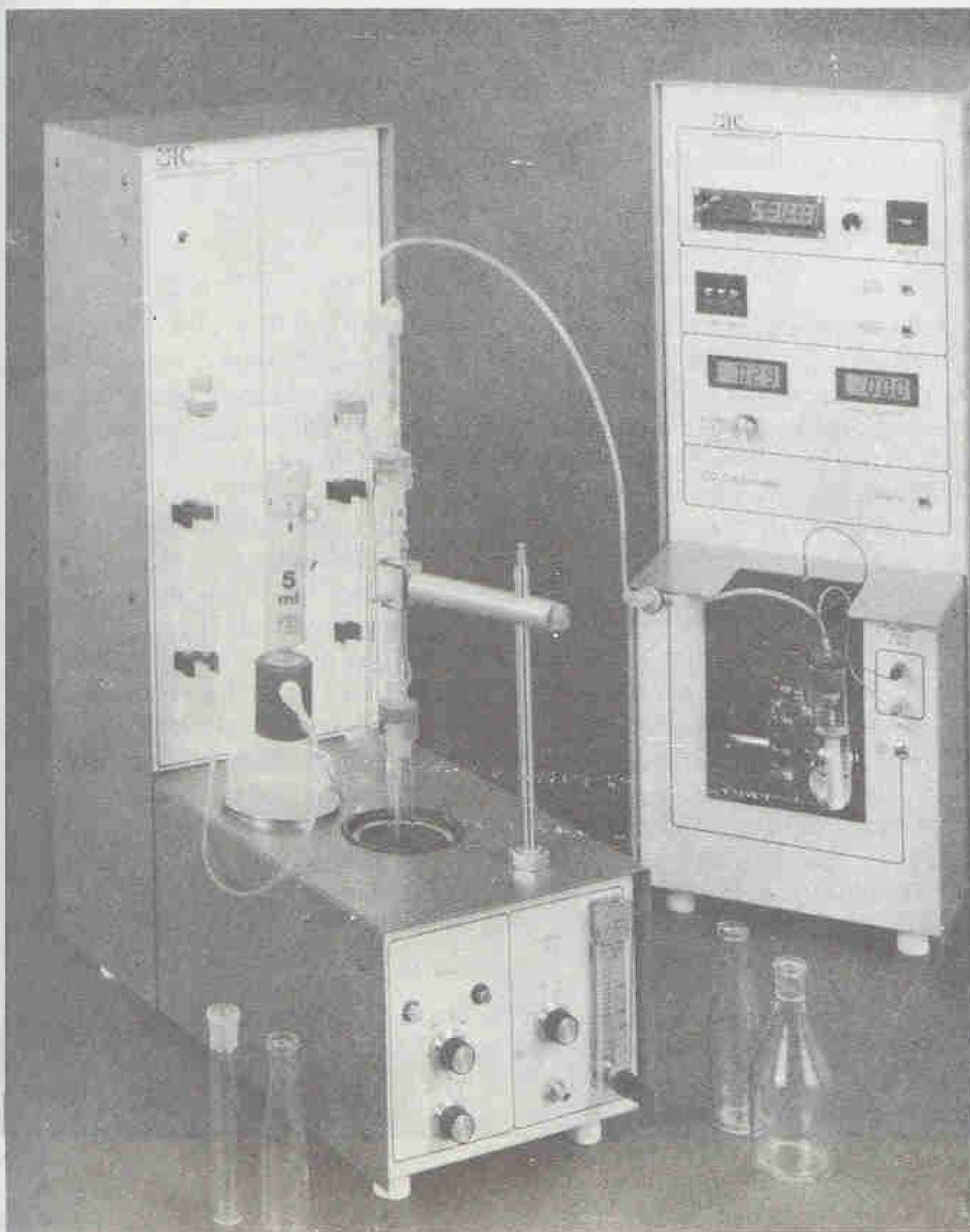


Figura 17-13
Coulombímetro comercial (derecha) para la detección de CO_2. La unidad de la izquierda se utiliza para acidificar carbonatos inorgánicos y pasar el CO_2 liberado al coulombímetro. Este último también puede conectarse a un tren de combustión para análisis de carbono en compuestos orgánicos (Fig. 8-1). Una modificación del coulombímetro se emplea para determinar sulfitos o sulfuro de hidrógeno [J. Greyson y S. Zeller, *Am. Lab.*, julio 1987, pág. 44]. La determinación del sulfito es importante, debido a que los conservadores de alimentos a base de sulfito provocan reacciones alérgicas en 5 a 10% de las personas asmáticas. [Foto cortesía de UIC, Inc., Joliet, Illinois.]

Recuadro 17-2 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE FARADAY

La determinación más exacta de la constante de Faraday se efectuó mediante un cuidadoso experimento realizado en el U.S. National Institute of Standards and Technology.† Se presenta un esquema del montaje experimental, así como una fotografía del equipo real. El método consiste en la disolución anódica de un electrodo de plata metálica de alta pureza, sumergido en una solución acuosa de $HClO_4$ al 20% (p/p) que contiene 0.5% (p/p) de $AgClO_4$.

Ánodo de Ag: $Ag(s) \rightarrow Ag^+ + e^-$

Cátodo de Pt: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$

Se seleccionó este electrólito debido a que la plata es muy estable en esta solución y no se disuelve espontáneamente.

En un experimento típico, la electrólisis se realizó aplicando una diferencia de potencial de 1.018 209 8 V y una corriente de 0.203 639 0 A durante 18 000 075 s. La pérdida de masa del ánodo fue de 4.097 900 g. La cantidad de carga (en coulombs) que circuló en la celda fue

$$q = I \cdot t = (0.023\ 639\ 0\ \text{A})(18\ 000.075\ \text{s}) = 3\ 665.517\ 3\ \text{C}$$

La pérdida de plata del ánodo fue

$$\text{Moles de Ag} = \frac{4.097\ 900\ \text{g}}{107.868\ \text{g/mol}} = 3.798\ 995 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Las cantidades de electricidad y de materia permiten hallar la constante de Faraday:

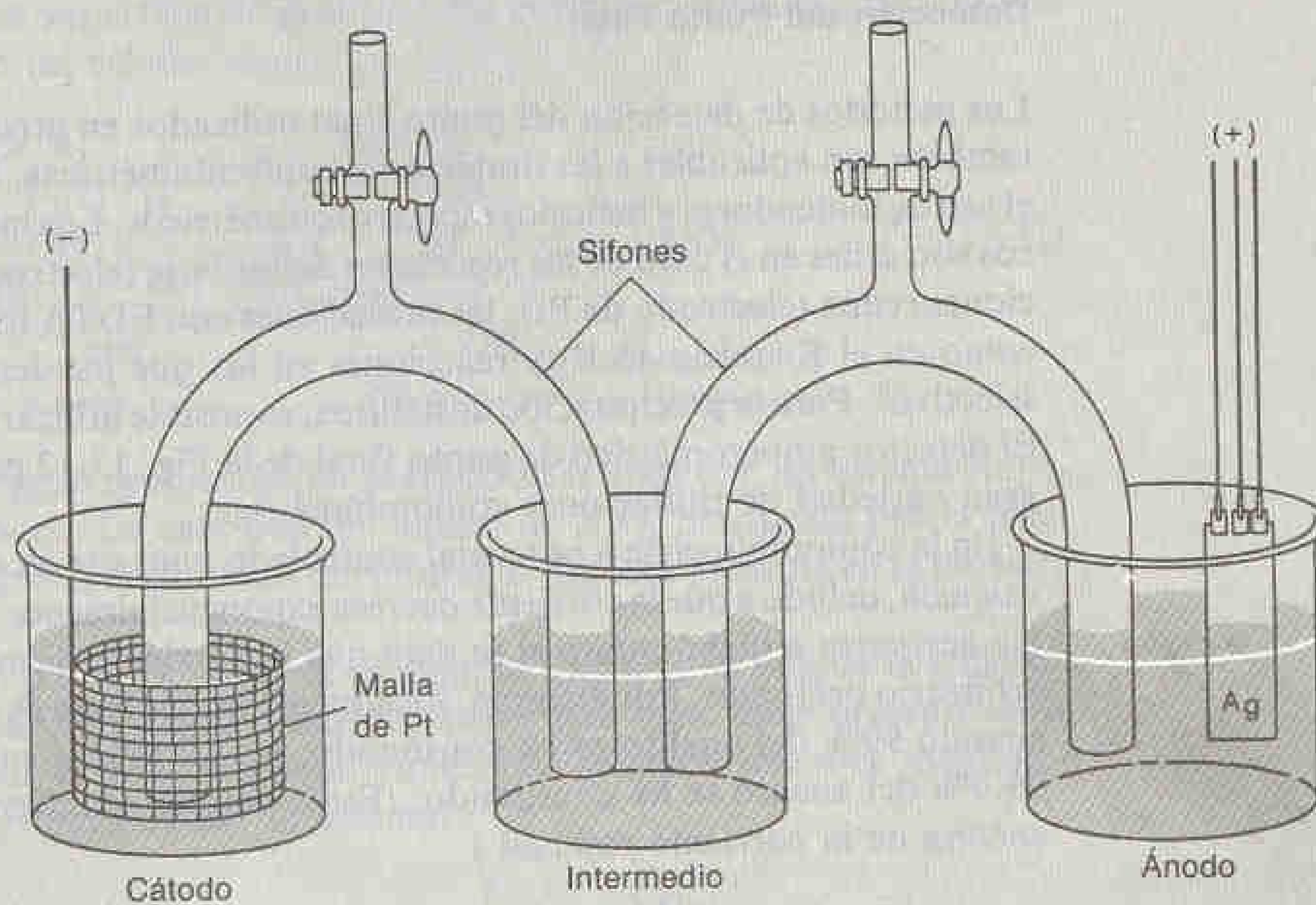
$$F = \frac{\text{coulombs}}{\text{moles}} = \frac{3\ 665.517\ 3}{3.798\ 995 \times 10^{-2}} = 96\ 486.5\ \text{C/mol}$$

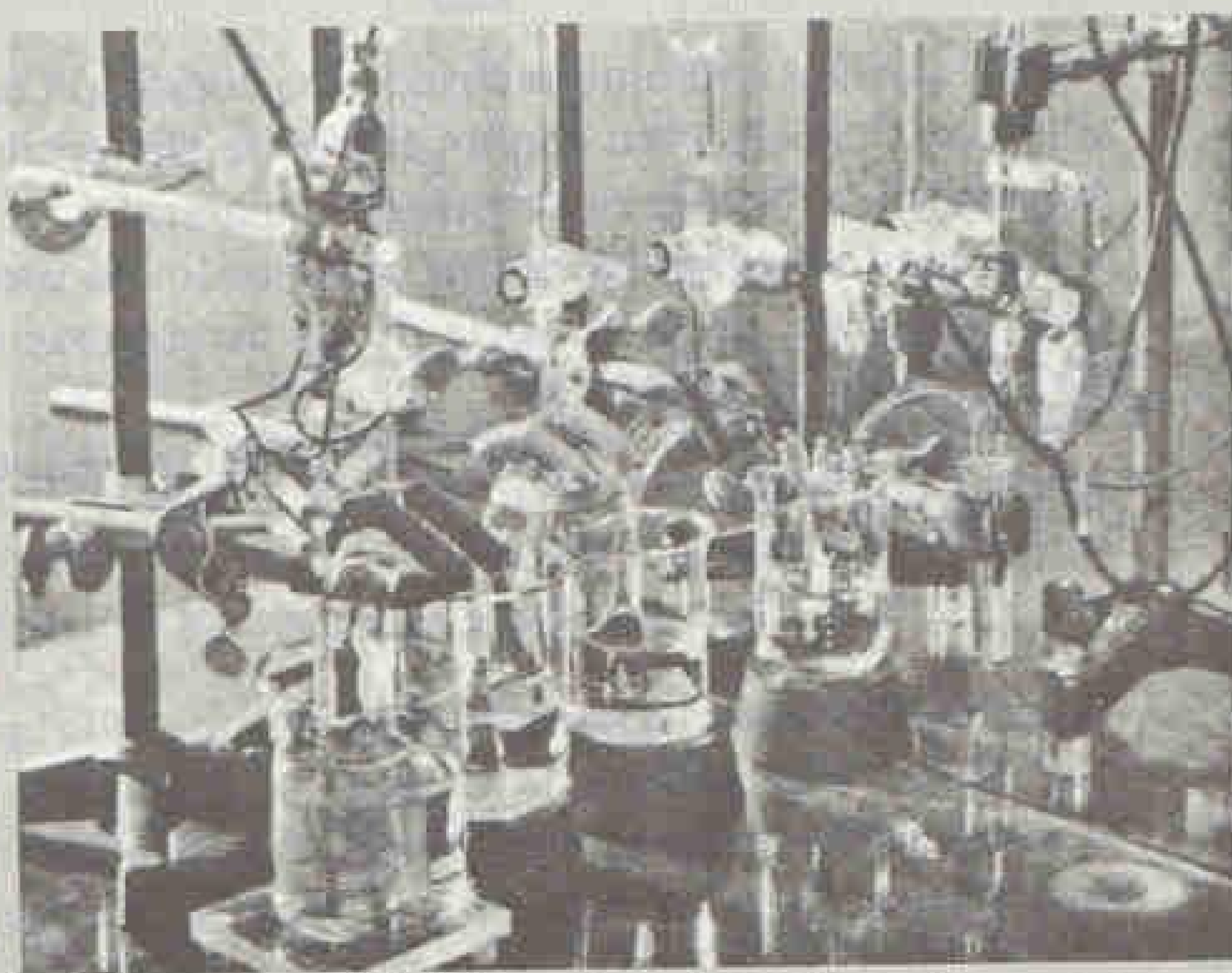
No toda la plata perdida en el ánodo fue oxidada. Una fracción (comprendida entre 0.01 y 15%) de la plata simplemente se desprendió mientras se electrolizaban partes contiguas del electrodo. Al final del experimento, el sedimento se recogió y se pesó. De esta manera se pudo calcular la masa real de plata oxidada. El vaso de precipitados y el sifón intermedios en el equipo que se presenta en la figura se utilizan para separar físicamente los compartimientos anódico y catódico. Con ello se evita que un desprendimiento de Ag depositado en el cátodo de Pt se pese con el sedimento proveniente del ánodo.

Se tuvo mucho cuidado en purificar el ánodo de plata. Sobra decir que el polvo debió evitarse durante todas las fases de la electrólisis así como durante la purificación de la plata metálica. El electrodo se elaboró con plata electrolítica "pura", suministrada por la Casa de Moneda de Estados Unidos (U.S. Mint), disuelta en HNO_3 y cristalizada como $AgNO_3$. La plata metálica se depositó en un electrodo de plata de la máxima pureza disponible. El depósito reciente se raspó del electrodo, y las raspaduras se dejaron durante dos semanas en una solución de HF (con el fin de disolver la sílice del equipo de vidrio), y durante otras dos semanas en agua ultrapura. Después de secarlas, las raspaduras se fundieron en tubos de sílice de los cuales las impurezas habían sido eliminadas por lixiviación con HNO_3 concentrado y caliente. La plata fundida se trató de nuevo con HF hasta que la masa permaneció constante. El metal se fundió al vacío para eliminar cualquier residuo de óxido, se trató con NH_3 acuoso al 10% y finalmente se lavó con agua ultrapura. El análisis espectroquímico indicó la presencia de menos de 1 ppm de impurezas. La constante de Faraday fue corregida para considerar esta diminuta cantidad de impurezas. También se controló el cociente $^{107}Ag/^{109}Ag$ durante todo el proceso de purificación y de electrólisis. No se observó ninguna variación.

† D. N Craig, J. I. Hoffman, C. A. Law y W. J. Hamer, *J. Res. National Bureau of Standards,* **64A,** 381 (1960). Una fascinante reseña de otra determinación de la constante de Faraday empleando la titulación coulombimétrica de 4-aminopiridina es la de H. Diehl, *Anal. Chem.,* **51,** 318A (1979).

Pregunta: La plata natural está constituida por 51.82% de ^{107}Ag y 48.18% de ^{109}Ag. ¿En qué forma la electrólisis selectiva de ^{107}Ag afectaría el valor de F determinado en este experimento?





(a) Representación esquemática del coulombímetro. (b) Fotografía del equipo experimental con dos vasos de precipitado intermedios.

construida para medir automáticamente el tiempo de funcionamiento. Multiplicando la intensidad de la corriente por el tiempo, se obtiene la cantidad de carga utilizada en la titulación. En la coulombimetría a potencial controlado, la corriente decrece con el tiempo. La fuente eléctrica contiene un circuito que integra automáticamente la ecuación 17-26 a fin de conocer la cantidad de carga eléctrica suministrada.

Detección del Punto Final

Los métodos de detección del punto final utilizados en otros tipos de titulaciones también son aplicables a las titulaciones coulombimétricas. Entre ellos se incluyen el uso de indicadores y métodos espectrofotométricos. Los métodos potenciométricos son útiles en el caso de las reacciones ácido-base (electrodo de vidrio), las reacciones redox (electrodo de Pt), las titulaciones con EDTA (electrodo de mercurio, como en el Ejercicio 15-B) y reacciones en las que pueden utilizarse electrodos selectivos. Para la precipitación de haluros, es posible utilizar un electrodo de plata. El detector amperométrico de punto final de la Fig. 17-12 puede utilizarse en una gran variedad de titulaciones coulombimétricas.

En la coulombimetría a potencial controlado nunca se alcanza el punto de equivalencia, debido a que la corriente decrece exponencialmente. Sin embargo, es posible acercarse a dicho punto si se deja que la corriente disminuya hasta un valor arbitrario prefijado. Por ejemplo, idealmente la corriente es 1% de su valor inicial cuando 99% del analito se ha consumido, y es 0.1% de su valor inicial cuando 99.9% del analito se ha consumido. (Estos valores se refieren a la corriente *por encima* de la corriente residual.)

Mediadores

Para el análisis coulombimétrico, una condición necesaria es que la(s) reacción(es) analítica(s) se efectúen con un 100% de eficiencia electroquímica. Los electrones no pueden utilizarse en reacciones colaterales, o de lo contrario la medición de la cantidad de carga pierde su significado. Si bien algunas reacciones satisfacen esta condición, en la mayoría de las determinaciones se incorpora un **mediador** para mejorar la eficiencia.

Por ejemplo, el Fe^{2+} puede determinarse coulombimétricamente por titulación para formar Fe^{3+}:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (17\text{-}27)$$

Al principio, esta reacción es la que consume toda la corriente. Cuando la concentración de Fe^{2+} disminuye lo suficiente, se produce la polarización de concentración. El potencial de ánodo puede aumentar hasta el punto en que el agua puede oxidarse para formar O_2, y la corriente se deberá principalmente a la reacción colateral

Pregunta: ¿Por qué es indeseable la Reacción 17-28? ¿Conduciría a estimar la concentración de Fe^{2+} en un valor mayor o menor que el real?

$$H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (17\text{-}28)$$

Para evitar esta reacción colateral, puede añadirse a la solución un exceso de Ce^{3+}. A medida que el electrodo se polariza, la reacción

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^- \qquad (17\text{-}29)$$

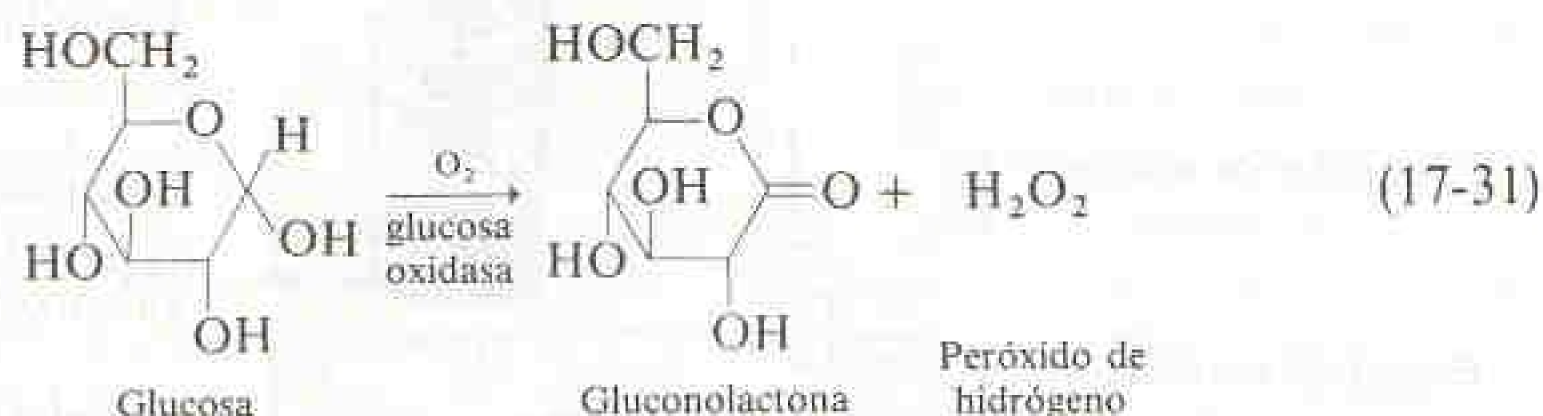
empieza a un potencial menor que el requerido para oxidar el agua. El Ce^{4+} formado se difunde hacia la solución y oxida cualquier ion Fe^{2+} que encuentre:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (17\text{-}30)$$

En tanto la Reacción 17-30 es rápida, la reacción global corresponde a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}. El ion Ce_{3+}, que no sufre cambio neto, actúa como *mediador*.

Un *mediador* transporta cuantitativamente los electrones entre el analito y el electrodo de trabajo. El mediador no sufre reacción neta alguna.

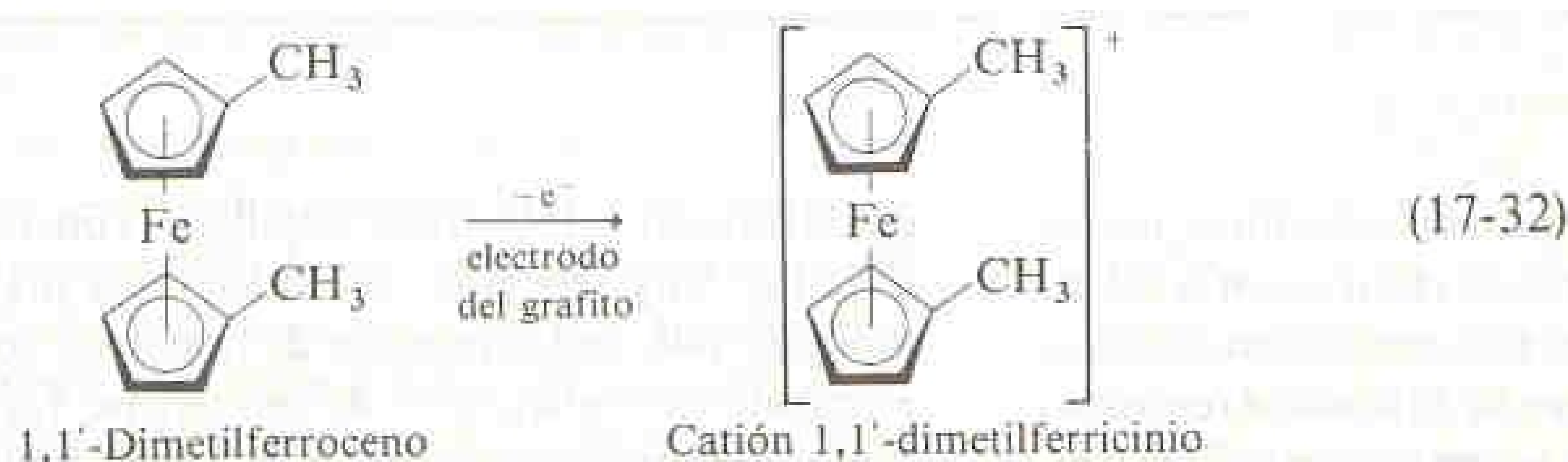
Una importante aplicación de los mediadores es la determinación de glucosa en la sangre de pacientes diabéticos. El control con insulina de los niveles sanguíneos de azúcar (glucosa) es parte decisiva del tratamiento de la diabetes. Un electrodo utilizado para detectar glucosa contiene la *enzima* glucosa oxidasa unida covalentemente a una superficie de grafito.[†] La enzima cataliza la oxidación de la glucosa dentro de las células vivas:



(17-31)

El peróxido de hidrógeno producido por la reacción se mide con un sistema amperométrico de electrodos. La cantidad (en moles) de H_2O_2 producida por la reacción enzimática es igual a la cantidad (en moles) de glucosa presente en la muestra de sangre.

En la Reacción 17-31, el O_2 oxida la enzima, la cual a su vez oxida la glucosa. Por desgracia, la reacción requiere más O_2 que el que suele estar presente en la sangre. Por ello en el procedimiento analítico se hace uso del mediador 1,1'-dimetilferroceno para oxidar la enzima.



(17-32)

El ferroceno contiene anillos pentagonales aromáticos planos de carbono. Formalmente, cada anillo porta una carga negativa, de modo que el estado de oxidación del hierro es +2 (ferroso). El átomo de hierro se encuentra frente al centro de la cara de cada anillo. Por su forma, este tipo de molécula se denomina *"complejo emparedado"*.

La enzima en sí no puede ser oxidada en el electrodo de grafito, debido a que el sitio redox activo está muy oculto dentro de la enzima. El ferroceno se oxida al ion ferricinio en la superficie del grafito. El ion ferricinio se difunde rápidamente y oxida la enzima, que entonces puede oxidar la glucosa a través de la Reacción 17-31. El ion ferricinio se reduce a ferroceno, que puede ser oxidado una vez más en el electrodo.

Separación de las Reacciones Anódica y Catódica

En la Fig. 17-12, la especie reaccionante (Br_2) se genera en el ánodo (el electrodo de trabajo). Los productos generados en el cátodo (H_2 procedente del solvente y Hg del catalizador) no interfieren en la reacción entre Br_2 y ciclohexeno. Por lo tanto, el cátodo puede encontrarse en el mismo compartimiento que el analito. En algunos casos, H_2 o Hg pueden reaccionar con el analito. Por consiguiente,

† A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott y A. P. F. Turner, *Anal. Chem.*, **56**, 667 (1984). Una revisión general de los biodetectores electroquímicos puede consultarse en J. E. Frew y H. A. O. Hill, *Anal. Chem.*, **59**, 933A (1987).

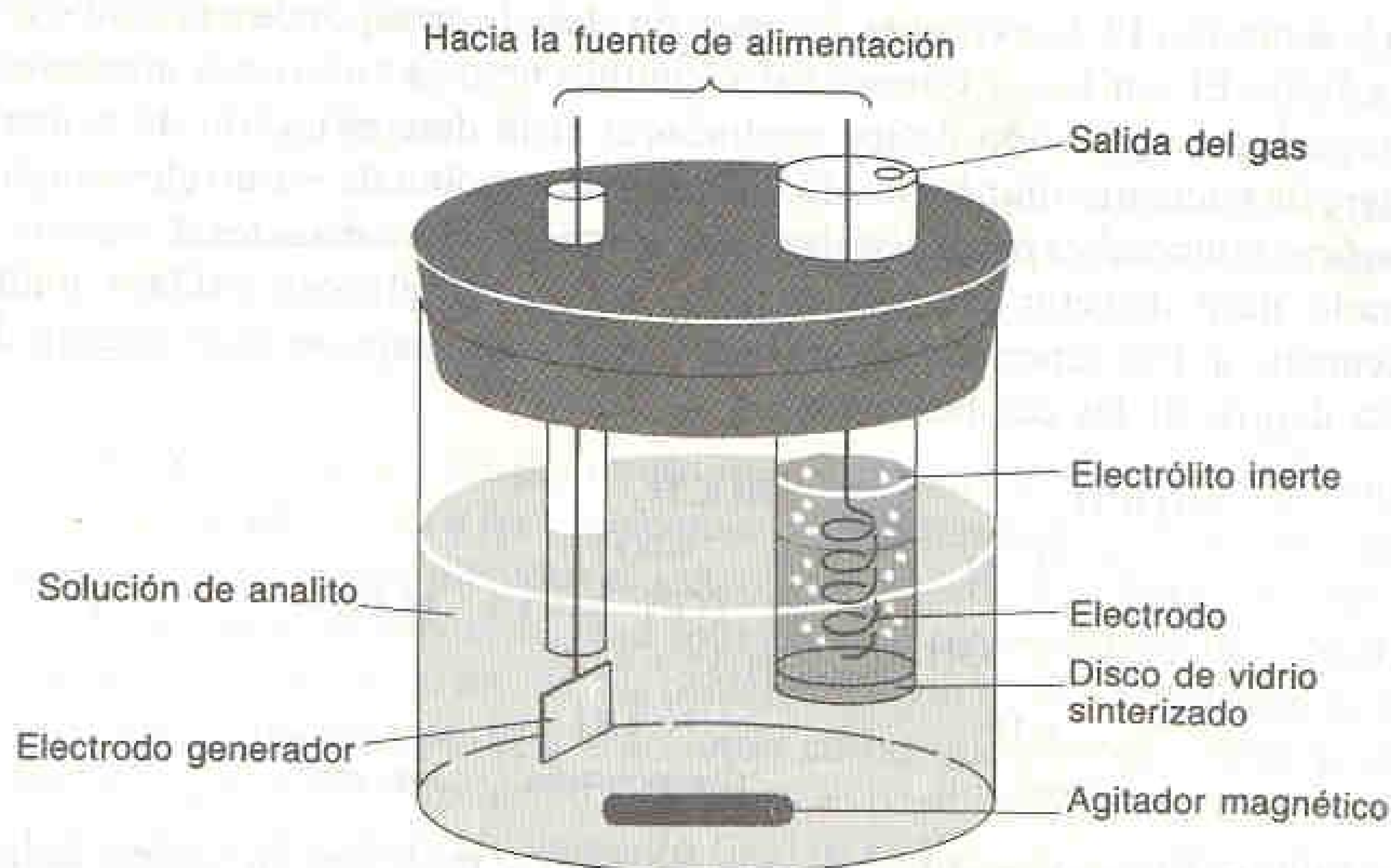


Figura 17-14
Celda en la que un electrodo está aislado del analito. El contacto eléctrico se realiza a través del disco de vidrio poroso sinterizado.

a menudo es deseable separar del resto de la solución los productos de electrólisis del electrodo auxiliar. Esto puede hacerse con la celda representada en la Fig. 17-14. Por ejemplo, un agente oxidante puede generarse en el electrodo izquierdo operado como ánodo. El H_2 gaseoso producido en el cátodo se desprende sencillamente del compartimiento catódico sin mezclarse con el resto de la solución.

Resumen

En la electrólisis, se obliga que ocurra una reacción química mediante la circulación de una corriente eléctrica en la celda. La cantidad (en moles) de electrones que circulan en el circuito externo de la celda es simplemente It/F, donde I representa la corriente, t es el tiempo y F es la constante de Faraday. La tensión que debe aplicarse a la celda de electrólisis es mayor de la que predice la ecuación de Nernst debido a los tres factores siguientes:

1. Caída óhmica de potencial ($= IR$), que es la tensión requerida para vencer la resistencia de la celda misma.
2. Polarización de concentración, debida al hecho de que la concentración de especie electroactiva en la vecindad de un electrodo no es la misma que la concentración en el seno de la solución. Siempre se opone a la reacción deseada y hace necesario aplicar una diferencia de potencial más grande.
3. Sobrepotencial, que es la tensión extra que se requiere para vencer la energía de activación de reacción en un electrodo. Se necesita un mayor sobrepotencial para impulsar una reacción a mayor velocidad.

En el análisis electrogravimétrico, el analito se deposita electrolíticamente en un electrodo y se mide el incremento de masa de éste. Cuando la tensión aplicada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar es constante, la electrólisis no es muy selectiva. Se obtiene una mayor selectividad manteniendo una diferencia de potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La electrólisis más rápida pero menos selectiva es la que se realiza manteniendo una corriente constante entre los electrodos de trabajo y auxiliar.

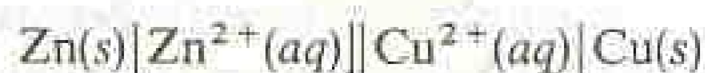
La coulombimetría abarca una serie de técnicas analíticas en las cuales la cantidad de electricidad requerida para una reacción química se utiliza con objeto de determinar la cantidad de analito presente. Estas técnicas se adaptan particularmente bien a la automatización. Las titulaciones coulombimétricas se realizan con una corriente constante. Al medirse el tiempo necesario para que se complete una reacción se mide directamente la cantidad de electrones implicados. El punto final puede encontrarse mediante cualquier procedimiento ordinario, pero la amperometría es especialmente adecuada en muchos casos. A menudo se requieren reactivos mediadores para transferir electrones entre el electrodo y el analito. La coulombimetría a potencial controlado es intrínsecamente más selectiva que la coulombimetría a corriente constante, aunque es más lenta. La cantidad de electrones que participan en una reacción se mide por integración electrónica de las curvas de intensidad de corriente en función del tiempo.

Terminología

ampere (*ampere*)
amperometría (*amperometry*)
análisis electrogravimétrico (*electrogravimetric analysis*)
caída óhmica de potencial (potencial óhmico) (*ohmic potential*)
corriente residual (*residual current*)
coulomb (*coulomb*)
coulombimetría (*coulometry*)
despolarizador (*depolarizaer*)
electrodo auxiliar (*auxiliary electrode*)
electrodo de referencia (*reference electrode*)
electrodo de trabajo (*working electrode*)
electrólisis (*electrolysis*)
electrólisis a corriente constante (*constant-current electrolysis*)
electrólisis a potencial controlado (*controlled-potential electrolysis*)
electrólisis a tensión constante (*constant-voltage electrolysis*)
especie electroactiva (*electroactive species*)
mediador (*mediator*)
polarización de concentración (*concentration polarization*)
potenciostato (*potenciostat*)
sobrepotencial (*overpotential*)
titulación coulombimétrica (*coulometric titration*)

Ejercicios

17-A. Supóngase que la celda que sigue tiene potencial constante de 1.02 V y se utiliza para accionar una lámpara con resistencia de 2.8 Ω.



$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

¿Cuántas horas se requieren para consumir 5.0 g de Zn?

17-B. Una solución diluida de Na_2SO_4 se electroliza con un par de electrodos de Pt pulido a una densidad de corriente de 100 A/m² y una corriente de 0.100 A. Los productos de la electrólisis son $H_2(g)$ y $O_2(g)$. Calcule la tensión requerida para realizar la electrólisis si la resistencia de la celda es de 2.00 Ω y no existe polarizacción de concentración. Suponga que tanto el H_2 como el O_2 se producen a 1 atm. ¿Cuál sería la respuesta si los electrodos de Pt se reemplazaran por electrodos de Au?

17-C. (a) ¿Qué porcentaje de Cu^{2+} 0.10 M podría reducirse electrolíticamente antes que comenzara a reducirse SbO^+ 0.010 M en la misma solución a pH 0.00? Considere la reacción

$$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O \qquad E^\circ = 0.208\ V$$

(b) ¿Qué potencial tendrá el cátodo (medido con respecto a un electrodo de plata-cloruro de plata saturado con KCl) cuando empiece a depositarse Sb(*s*)?

17-D. Calcule el potencial catódico (respecto al E.C.S.) que se requiere para reducir la concentración total de Co(II) a 1.0 μM en cada una de las siguientes soluciones. En cada caso, Co(*s*) es el producto de la reacción.

(a) Una solución que contiene $HClO_4$ 0.10 M.

(b) Una solución que contiene $C_2O_4^{2-}$ 0.10 M. Utilice la reacción

$$Co(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2C_2O_4^{2-} \qquad E^\circ = -0.474\ V$$

Para contestar esta pregunta es necesario hallar el potencial al que $[Co(C_2O_4)_2^{2-}]$ se reduce a 1.0 μM.

(c) Una solución que contiene EDTA 0.10 M a pH 7.00.

17-E. Los iones que reaccionan con Ag^+ pueden determinarse electrogravimétricamente por depósito sobre un ánodo de plata:

$$Ag(s) + X^- \rightarrow AgX(s) + e^-$$

(a) ¿Cuál sería la masa final de un ánodo de plata utilizado para electrolizar 75.00 mL de KSCN 0.023 80 M si la masa inicial del ánodo es de 12.463 8 g?

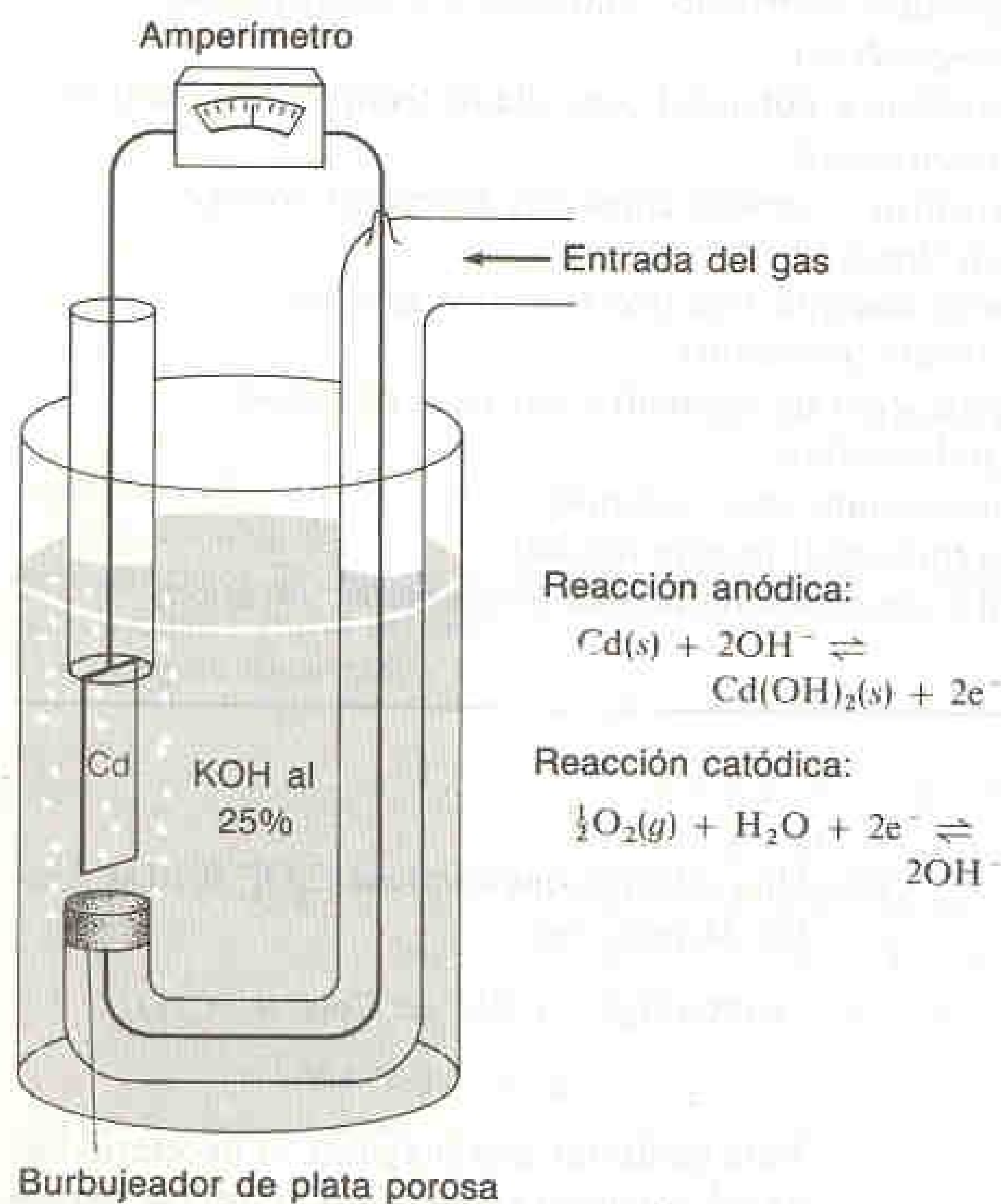
(b) ¿A qué potencial anódico (con respecto al E.C.S. usado como cátodo) se depositará Br^- 0.10 M como AgBr(*s*)?

(c) ¿Es teóricamente posible separar 99.99% de KI 0.10 M de KBr 0.10 M por electrólisis a potencial anódico controlado?

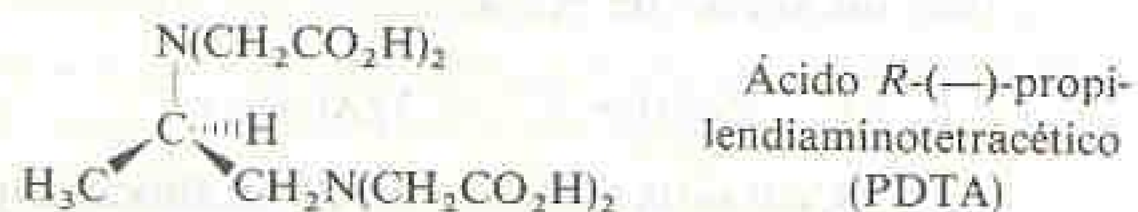
17-F. La celda galvánica que se ilustra puede utilizarse para determinar la concentración de O_2 en gases.[†] El oxígeno se reduce cuantitativamente a medida que pasa a través del burbujeador hecho de plata porosa, y el Cd se oxida a Cd^{2+} para completar la celda. Suponga que un gas a 293 K y 1.00 atm se hace burbujear en la celda a un gasto constante

[†] F. A. Keidel, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 491 (1960).

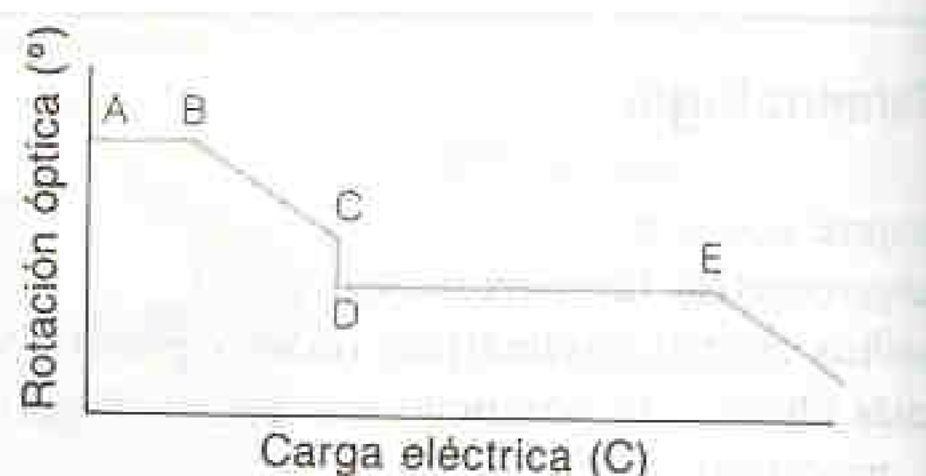
de 30.0 mL/min. Calcule la intensidad de corriente que se mediría si el gas contuviera 1.00 ppt o 1.00 ppm (vol/vol) de O_2.



17-G. Un ligando interesante para las titulaciones coulombimétricas es el ácido *R*-(—)-1,2-propilendiaminotetracético (PDTA), pariente ópticamente activo del EDTA.‡



Este quelato tiene rotación óptica negativa a 365 nm y forma complejos metálicos con rotación óptica positiva. La reacción del PDTA con un metal puede estudiarse observando el cambio en la rotación óptica de la solución. En la figura se ilustra una curva de titulación coulombimétrica esquemática.



La solución inicial contiene PDTA y un exceso de Hg^{2+}. Entre los puntos A y B, la corriente catódica reduce el exceso de Hg^{2+} a $Hg(l)$, el cual no tiene efecto sobre la rotación óptica. Entre los puntos B y C, el $Hg(PDTA)^{2-}$ se reduce a $Hg(l)$ y $PDTA^{4-}$. Esto aminora la rotación óptica. En el punto C, una cantidad importante de $Hg(PDTA)^{2-}$ se encuentra todavía en solución. Cuando se añade una solución de analito que contiene por ejemplo Zn^{2+}, éste desplaza al Hg^{2+} del PDTA y cambia la rotación óptica de C a D. La reducción coulombimétrica del Hg^{2+} liberado continúa después del punto D. En el punto E ya no queda Hg^{2+} libre, y el $Hg(PDTA)^{2-}$ empieza a reducirse, provocando de nuevo un decremento en la rotación óptica. En un experimento representativo, se añaden 2.000 mL de Zn^{2+} en la celda cuando se está en el punto C. La cantidad de carga eléctrica (en coulombs) medida en cada región es

AB	2.60 C
BC	3.89 C
DE	14.47 C

Calcule la molaridad de Zn^{2+} en lo que se desconoce.

Problemas

A17-1. ¿Qué diferencia existe entre una celda galvánica y una celda de electrólisis?

A17-2. Explique cómo funciona el detector amperométrico de punto final de la Fig. 17-12.

A17-3. Explique por qué la electrólisis a *potencial controlado* (diferencia de potencial constante entre los electrodos de trabajo y de referencia) es más selectiva que la electrólisis a *tensión constante* (diferencia de potencial constante entre los electrodos de trabajo y auxiliar).

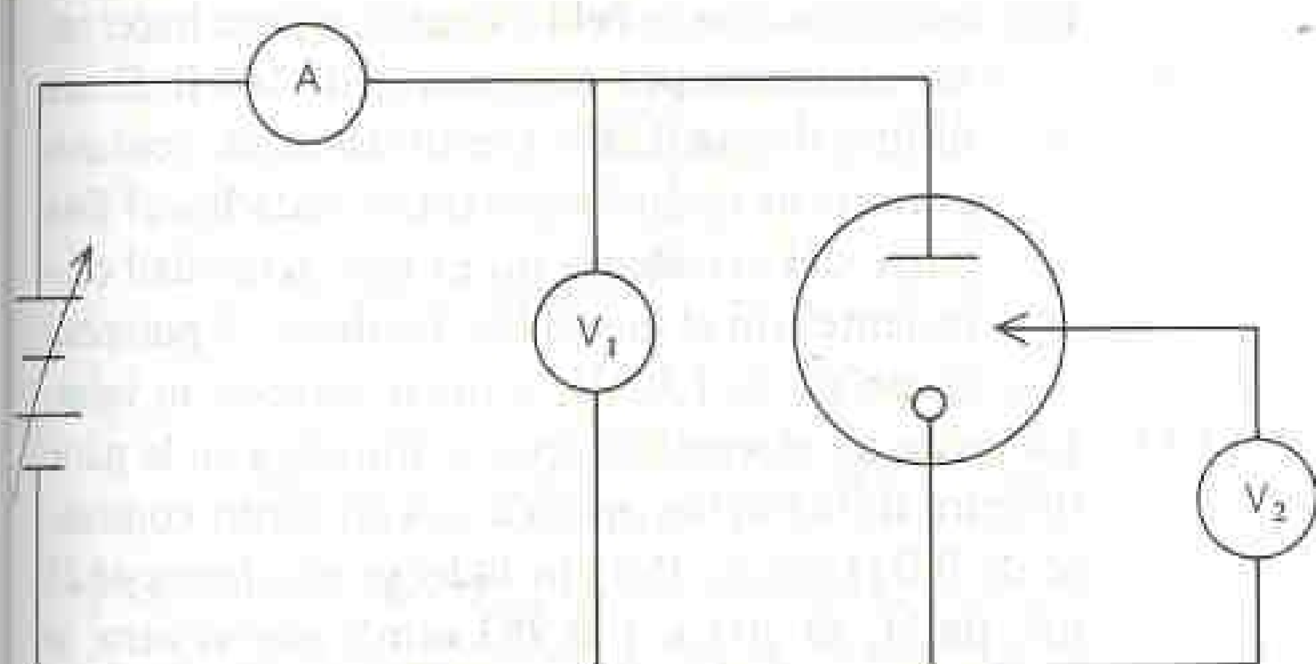
A17-4. En el diagrama que sigue, ¿qué diferencia de potencial (V_1 o V_2) es constante en una electrólisis a *tensión constante*? ¿Y en una electrólisis a *potencial controlado*?

A17-5. Para impedir que el potencial del electrodo de trabajo se vuelva demasiado negativo durante una reducción de Cu^{2+} a $Cu(s)$, ¿se utilizaría un despolarizador anódico o uno catódico?

A17-6. ¿Por qué se incrementa el sobrepotencial conforme aumenta la densidad de corriente?

A17-7. ¿Cuántas horas se requieren para que 0.100 mol

‡ R. A. Gibbs y R. J. Palma, Sr., *Anal. Chem.*, 48, 1983 (1976).



de electrones circulen en un circuito si la corriente es de 1.00 A?

A17-8. La sensibilidad de un coulombímetro es regida por la cantidad mínima de corriente que proporciona en el tiempo mínimo. Suponga que pueden suministrarse 5 mA durante 0.1 s.

(a) ¿A cuántos moles de electrones corresponde lo anterior?

(b) ¿Cuántos mililitros de una solución 0.01 M de un agente reductor que intercambia dos electrones por mol se requieren para proporcionar el mismo número de electrones?

A17-9. Considere las reacciones de electrólisis:

Cátodo:

$$H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons$$

$$\tfrac{1}{2}H_2(g,\ 1.0\ \text{atm}) + OH^-(aq,\ 0.10\ \text{M})$$

Ánodo:

$$Br^-(aq,\ 0.10\ \text{M}) \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Br_2(l) + e^-$$

(a) Calcule el potencial de equilibrio que se requiere para que ocurra la reacción global.

(b) Suponga que la celda tiene resistencia de 2.0 Ω y que en ella circula una corriente de 100 mA. ¿Qué tensión se requiere para vencer la resistencia de la celda? Esta es la caída óhmica de potencial.

(c) Suponga que la reacción anódica tiene sobrepotencial (energía de activación) de 0.20 V y que el sobrepotencial catódico es de 0.40 V. ¿Qué tensión se requiere para vencer estos efectos combinados con los de los incisos (a) y (b)?

(d) Suponga que ocurre polarización de concentración. La concentración de OH^- en la superficie del cátodo aumenta a 1.0 M y la concentración de Br^- en la superficie del ánodo disminuye a 0.010 M. ¿Qué tensión es necesaria para vencer estos efectos combinados con los de los incisos (b) y (c)?

A17-10. Una solución problema pesa 0.326 8 g y contiene lactato de plomo, $Pb(CH_3CHOHCO_2)_2$, así como materia inerte. Dicha solución se electroliza para producir 0.111 1 g de PbO_2. ¿Se deposita en el ánodo o en el cátodo este producto? Determine el porcentaje en peso de lactato de plomo en la solución problema.

A17-11. Una solución de Sn^{2+} se electroliza para reducir el Sn^{2+} a $Sn(s)$. Calcule el potencial catódico (respecto al E.N.H.) necesario para reducir la concentración de Sn^{2+} a 1.0×10^{-8} M si no ocurre polarización de concentración. ¿Cuál sería el potencial respecto al E.C.S. en vez del E.N.H.? ¿Sería más positivo o más negativo el potencial si no ocurriera polarización de concentración?

A17-12. En el experimento de la Fig. 17-12 se requirió electrólisis a 5.32 mA durante 964 s para completar la reacción de una alícuota de 5.00 mL de solución de ciclohexeno con concentración desconocida.

(a) ¿Cuántos moles de electrones pasan por la celda?

(b) ¿Cuántos moles de ciclohexeno reaccionan?

(c) ¿Cuál es la molaridad del ciclohexeno en la solución problema?

17-13. Las dos reacciones que ocurren en la celda de electrólisis que se ilustra son

$$Mn(s) \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$$

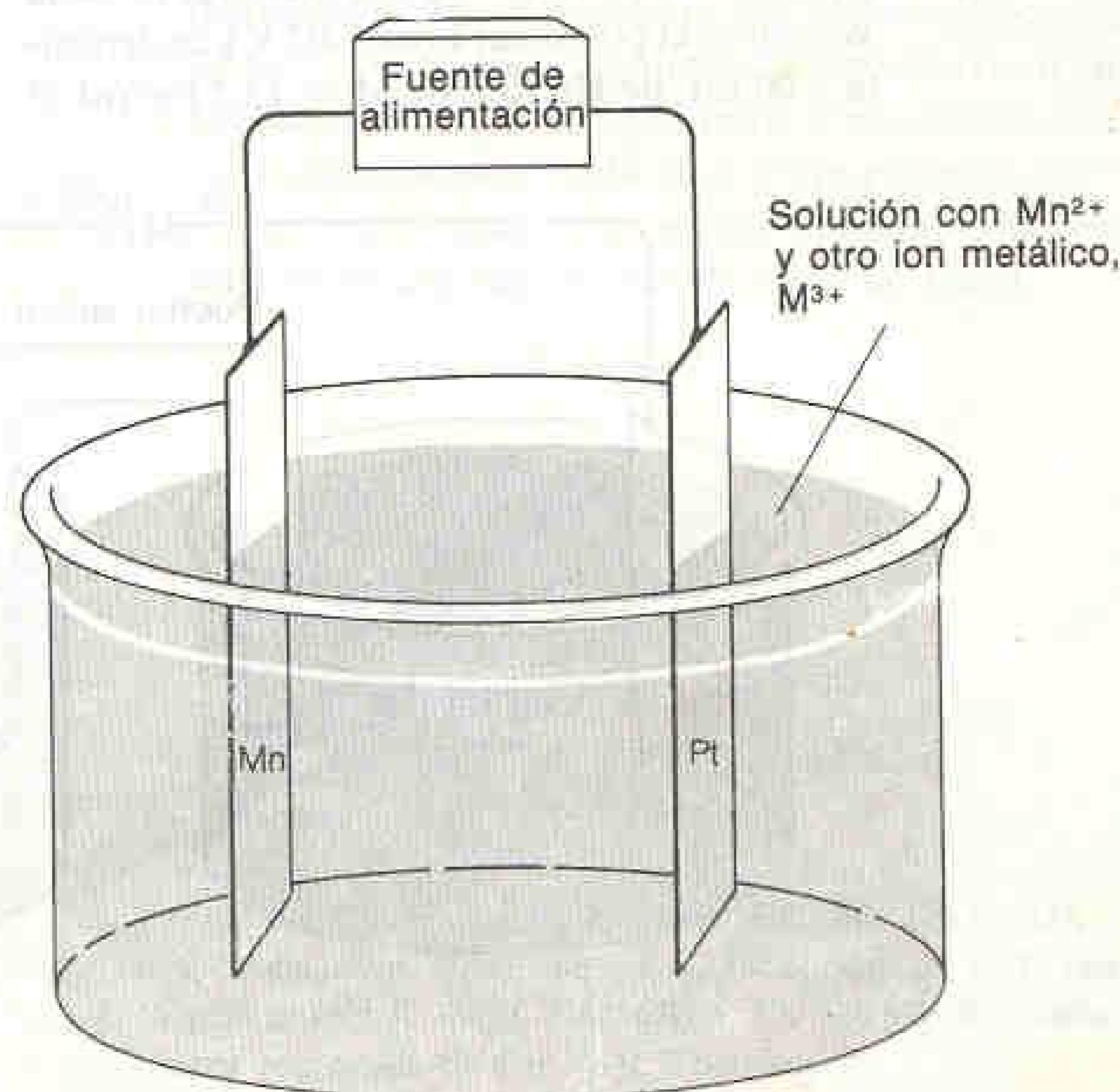
$$M^{3+} + 3e^- \rightarrow M(s)$$

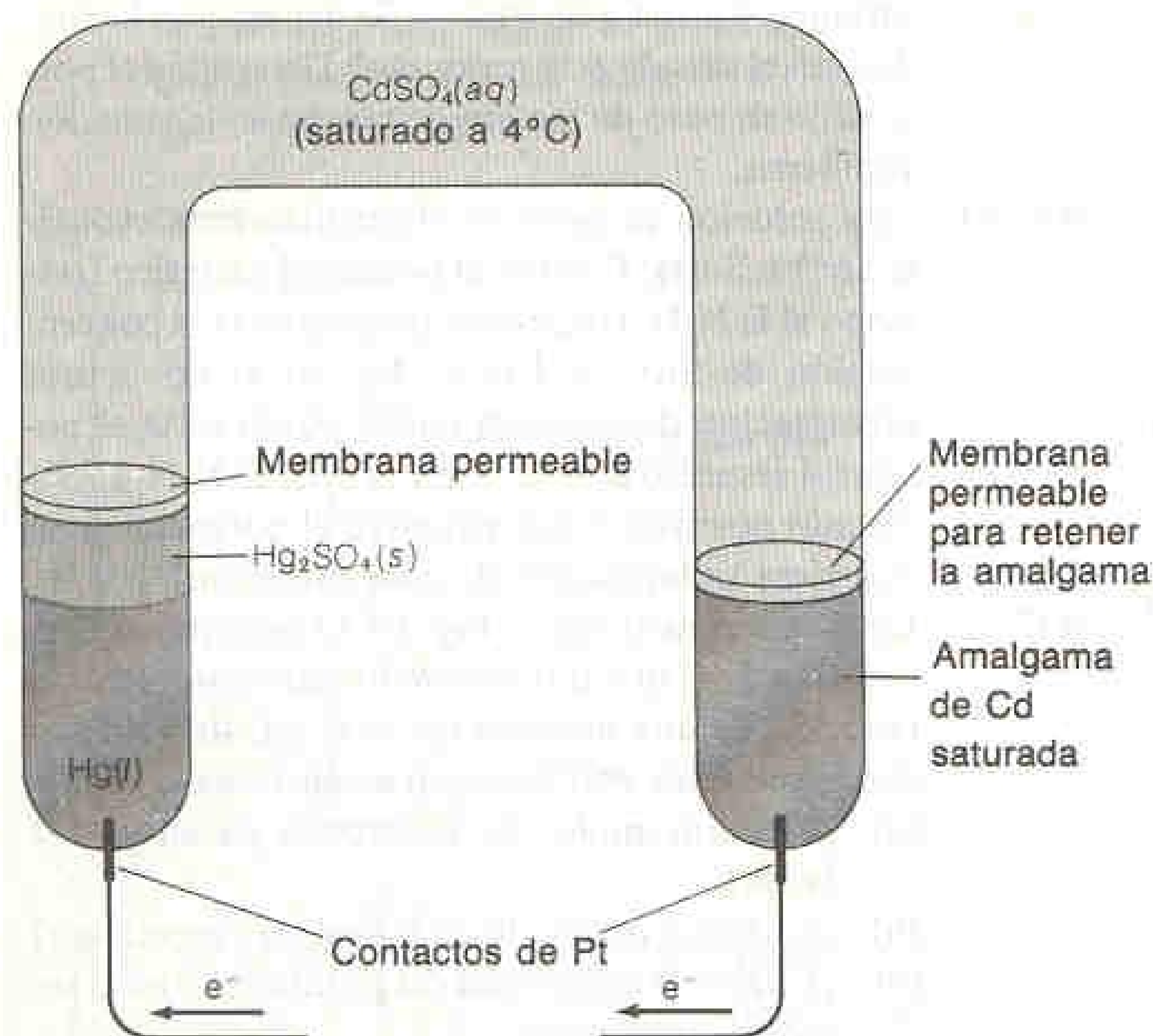
El volumen inicial contenido en la celda es de 1.00 L, y la concentración inicial de Mn^{2+} es de 0.025 0 M.

(a) ¿Es el electrodo de Mn el ánodo o el cátodo?

(b) Por la celda se hace circular una corriente constante de 2.60 A durante 18.0 minutos, lo cual hace que del electrodo de Pt se desprenda 0.504 g del metal M. ¿Cuál es el peso atómico de M?

(c) Cuál es la concentración de Mn^{2+} en la celda al final del experimento?





Una celda Weston saturada contiene $CdSO_4$ sólido y por tanto está saturada de esta sal a temperatura ambiente. La celda saturada es un patrón de potencial más preciso que la celda insaturada, pero es más sensible a la temperatura y al impacto mecánico y no es fácil incorporarla a equipo electrónico portátil.

17-14. La celda Weston que se ilustra en la parte superior de la página siguiente es una fuente muy estable de potencial, que se emplea como patrón de tensión en potenciómetros. (El potenciómetro compara el potencial de entrada desconocido con el potencial del patrón. En contraste con lo que ocurre en el presente problema, debe tomarse muy poca corriente de la celda para que ésta pueda ser un patrón de potencial exacto.)

(a) ¿Qué trabajo (en joules) debe realizar la celda Weston si el potencial es de 1.02 V y se deposita 1.00 mL de Hg (densidad = 13.53 g/mL)?

(b) Suponga que la celda se utiliza para hacer pasar corriente por un resistor de 100 Ω. Si este último disipa 0.209 J/min de calor, ¿cuántos gramos de cadmio se oxidan cada hora? Esta parte del problema no es por necesidad congruente con el inciso (a). Es decir, el potencial ya no es de 1.02 V, y no se conoce su valor.

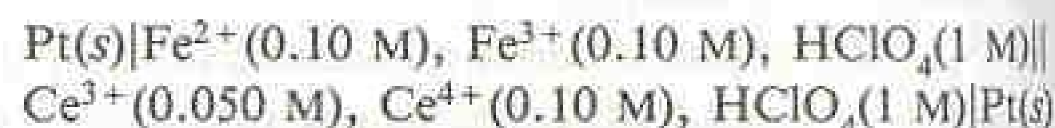
17-15. La celda de electrólisis que se muestra en la parte inferior de la página opera a una corriente constante de 0.021 96 A. Por un lado se producen 49.22 mL de H_2 (a 303 K y 0.983 atm); por el otro, se oxida Cu metálico a Cu^{2+}.

(a) ¿Cuántos moles de H_2 se producen?

(b) Si se requieren 47.36 mL de EDTA para titular el Cu^{2+} producido en la electrólisis, ¿cuál es la molaridad del EDTA?

(c) ¿Durante cuántas horas se efectúa la electrólisis?

17-16. Considere la celda que sigue, cuya resistencia es de 3.50 Ω.


$Pt(s)|Fe^{2+}(0.10\ M),\ Fe^{3+}(0.10\ M),\ HClO_4(1\ M)||$
$Ce^{3+}(0.050\ M),\ Ce^{4+}(0.10\ M),\ HClO_4(1\ M)|Pt(s)$

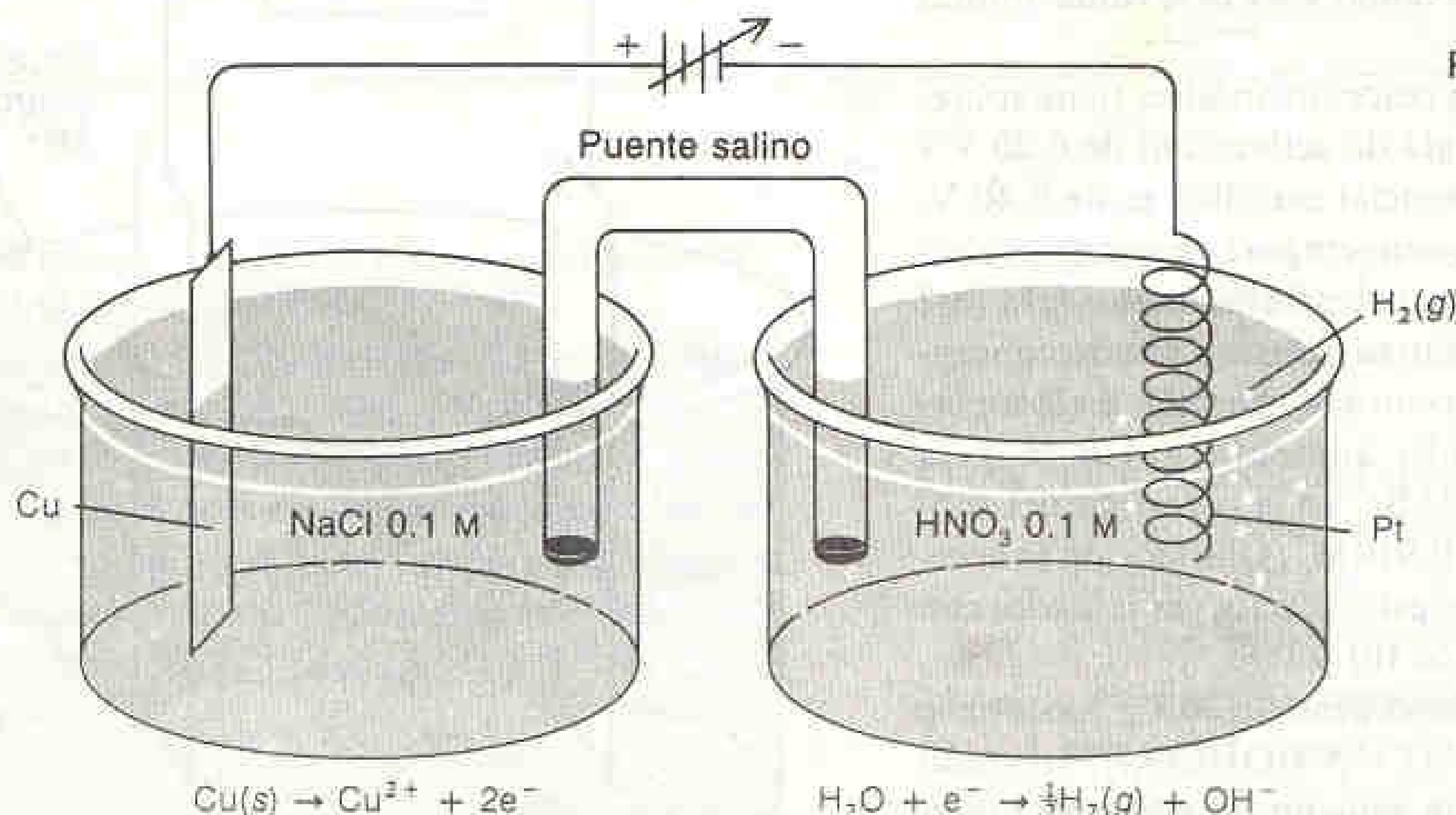
Suponga que no hay polarización de concentración ni sobrepotencial.

(a) Calcule el potencial de la celda galvánica si ésta produce 30.0 mA.

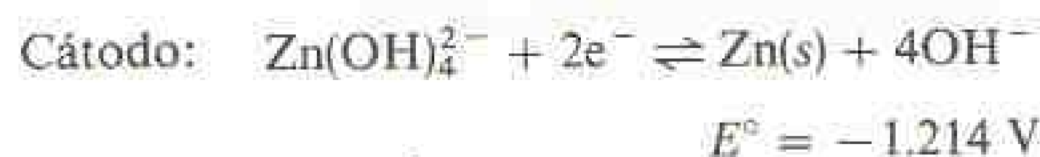
(b) Halle la tensión que debe aplicarse para que la reacción proceda a la inversa, como una electrólisis, a 30.0 mA.

17-17. Suponga que la celda galvánica del Problema 17-16 produce 100 mA en las siguientes condiciones: $[Fe^{2+}]_S = 0.050$ M, $[Fe^{3+}]_S = 0.160$ M, $[Ce^{3+}]_S = 0.180$ M, y $[Ce^{4+}]_S = 0.070$ M. Considerando la caída óhmica de potencial y la polarización de concentración, calcule el potencial de celda.

17-18. Determine el potencial inicial que debe aplicarse para electrolizar $Zn(OH)_4^{2-}$ 0.010 M en NaOH 0.10 M empleando electrodos de Ni. Suponga que la co-



rriente es de 0.20 A, que la densidad de corriente anódica es de 100 A/m^2, que la resistencia de celda es de 0.35 Ω y que se libera O_2 a 0.20 atm. Las reacciones son:

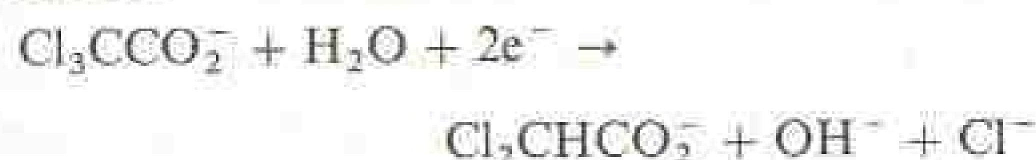


Cátodo: $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4OH^-$ $\quad E° = -1.214$ V

Ánodo: $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

17-19. El cambio de energía libre para la formación de $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ a partir de $H_2O(l)$ es $\Delta G° = +237.19$ kJ. Calcule el potencial estándar necesario para descomponer el agua en sus elementos constituyentes por electrólisis.

17-20. Una mezcla de tricloroacetato y dicloroacetato puede determinarse por reducción selectiva en una solución que contiene KCl 2 M, NH_3 2.5 M y NH_4Cl 1 M. A un potencial del cátodo de mercurio de −0.90 V (respecto al E.C.S.), sólo el tricloroacetato se reduce:



$$Cl_3CCO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl_2CHCO_2^- + OH^- + Cl^-$$

A un potencial de −1.65 V reaccionará el dicloroacetato:

$$Cl_2CHCO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClCH_2CO_2^- + OH^- + Cl^-$$

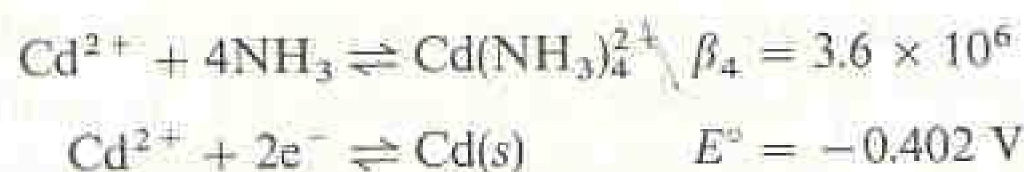
Una mezcla higroscópica de ácidos tricloroacético y dicloroacético que contiene una cantidad desconocida de agua pesa 0.721 g. En la electrólisis a potencial controlado circulan 224 C a −0.90 V, y se requieren 758 C para completar la electrólisis a −1.65 V. Calcule el porcentaje en peso de cada ácido en la mezcla.

17-21. El H_2S en solución acuosa puede analizarse por titulación con I_2 generado por coulombimetría:

$$H_2S + I_2 \rightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

Se agregan 4 g de KI a 50.00 mL de muestra. Para la electrólisis se requieren 812 s a una corriente constante de 52.6 mA. Calcule la concentración de H_2S (μg/mL) en la muestra.

17-22. ¿Qué potencial catódico en equilibrio (respecto al E.N.H.) se requiere para reducir el 99.99% del Cd(II) de una solución que contiene Cd(II) 0.10 M en amoniaco 1.0 M? Considere las reacciones



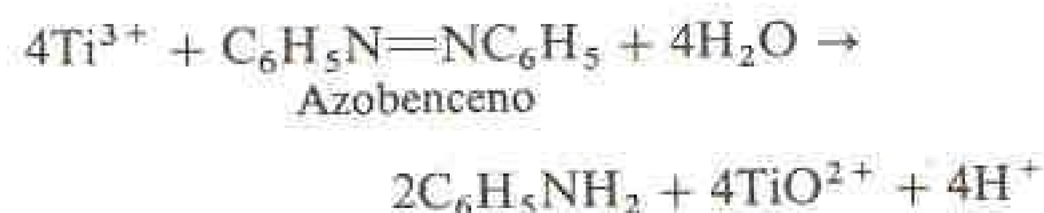
$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \quad \beta_4 = 3.6 \times 10^6$$

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \quad E° = -0.402 \text{ V}$$

17-23. Sin reducir cobalto en absoluto, ¿es posible extraer 99% de una impureza de CuY^{2-} 1.0 μM de una solución de CoY^{2-} 10 mM a pH 4? En este caso Y es EDTA, y la concentración total de EDTA libre es de 10 mM.

17-24. Se genera Ti^{3+} en una solución de $HClO_4$ 0.10 M para la reducción coulombimétrica de azobenceno.

$$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O \quad E° = 0.100 \text{ V}$$



$$4Ti^{3+} + \underset{\text{Azobenceno}}{C_6H_5N{=}NC_6H_5} + 4H_2O \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + 4TiO^{2+} + 4H^+$$

En el contraelectrodo se oxida agua, y se libera O_2 a una presión de 0.20 atm. Ambos electrodos son de Pt pulido, y el área superficial total es de 1.00 cm^2. La velocidad de reducción del azobenceno es de 25.9 nmol/s, y la resistencia de la solución entre los electrodos del generador es de 52.4 Ω.

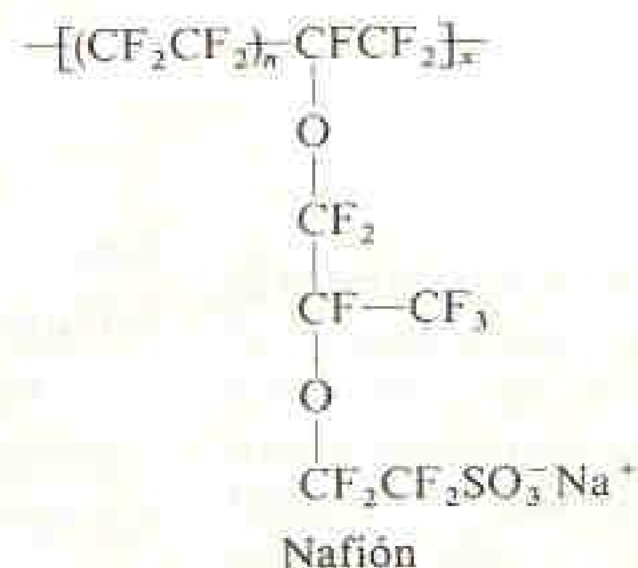
(a) Calcule la densidad de corriente (A/m^2) en la superficie del electrodo. Utilice la Tabla 17-1 a fin de estimar el sobrepotencial para la liberación de O_2.
(b) Calcule el potencial catódico en equilibrio (respecto al E.N.H.), suponiendo que $[TiO^{2+}]_S = [TiO^{2+}]_O = 0.050$ M y $[Ti^{3+}]_S = 0.10$ M.
(c) Calcule el potencial anódico en equilibrio (respecto al E.N.H.).
(d) ¿Cuál debe ser el potencial total aplicado?

17-25. El proceso cloroalcalino,† en el cual se electroliza agua de mar para producir Cl_2 y NaOH, es la segunda electrólisis de mayor importancia comercial, después de la producción de aluminio.

Ánodo: $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

Cátodo: $Na^+ + H_2O + e^- \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2$

La membrana semipermeable de nafión utilizada para separar los compartimientos de ánodo y cátodo es resistente al ataque químico. Sus muchas cadenas laterales aniónicas permiten la conducción de Na^+, pero no la de aniones. El compartimiento catódico se carga con agua pura, y el anódico contiene agua de mar de la cual se ha extraído Ca^{2+} y Mg^{2+}. Explique cómo es que la membrana permite la formación de NaOH libre de NaCl.



Nafión

† S. Venkatesh y B. V. Tilak, *J. Chem. Ed.*, **60**, 276 (1983); S. C. Stinson, *Chem. Eng. News*, marzo 15, 1982, pág. 22; E. J. Taylor, R. Waterhouse y A. Gelb, *Chemitech*, **17**, 316 (1978). Nafion es una marca registrada de Du Pont Company.

18 Voltamperometría

La **voltamperometría** abarca un gran número de técnicas analíticas refinadas, en las que se determinan las relaciones entre la corriente y el potencial durante los procesos electroquímicos. La principal subdivisión de la voltamperometría es la *polarografía*, la cual es una técnica electroanalítica particularmente útil en el análisis de trazas o vestigios. La segunda subdivisión importante de la voltamperometría es la *amperometría*, la cual se presentó al tratar la detección del punto final de las titulaciones coulombimétricas en el Cap. 17.

18-1 POLAROGRAFÍA

Consideremos un experimento en el cual el analito se reduce o se oxida en el electrodo de trabajo en una celda de electrólisis. En la **polarografía**, la corriente que circula en la celda se mide en función del potencial del electrodo de trabajo. Esta corriente suele ser proporcional a la concentración del analito. Las técnicas polarográficas más sensibles tienen un límite de detección próximo a 10^{-9} M y precisión cercana a 5%. Los métodos polarográficos menos sensibles, que se aplican cuando la concentración del analito es del orden de 10^{-3} M, pueden tener precisión de algunos décimos de unidad porcentual, aunque lo común es que sea de 2 a 3%.

En *polarografía,* la corriente se mide en función del potencial del electrodo de trabajo.

En la Fig. 18-1 se presenta el montaje de un experimento de polarografía de corriente directa ("clásica"). El electrodo de trabajo es una gota de mercurio suspendida del extremo de un tubo capilar de vidrio. El analito puede ser oxidado o reducido en la superficie de la gota de mercurio. La corriente circula en un electrodo auxiliar constituido por un alambre de platino, y como referencia se utiliza un electrodo de calomel saturado. El potencial de la gota de mercurio se mide con respecto al electrodo de calomel, en el que circula una corriente despreciable.

Por Qué se Utiliza el Electrodo de Gota de Mercurio

A primera vista, parece un poco sorprendente el **electrodo de gota de mercurio** de la Fig. 18-1. Consiste en un tubo capilar con diámetro extremadamente pequeño a través del cual sale el mercurio gota a gota, procedente de un depósito cuya altura puede ajustarse. La altura de la columna de mercurio, que se mide a partir del extremo del tubo capilar, típicamente es de ~ 30 cm. En un capilar con longitud de 10 a 20 cm y diámetro de 0.05 mm se forman gotas de mercurio con 0.5 mm de diámetro a una frecuencia de 10 a 20 por minuto. De este modo, el intervalo

El experimento de la Fig. 18-1 fue realizado por primera vez po J. Heyrovsky en 1922. Por su trabajo pionero en polarografía, Heyrovsky recibió el Premio Nobel en 1959.

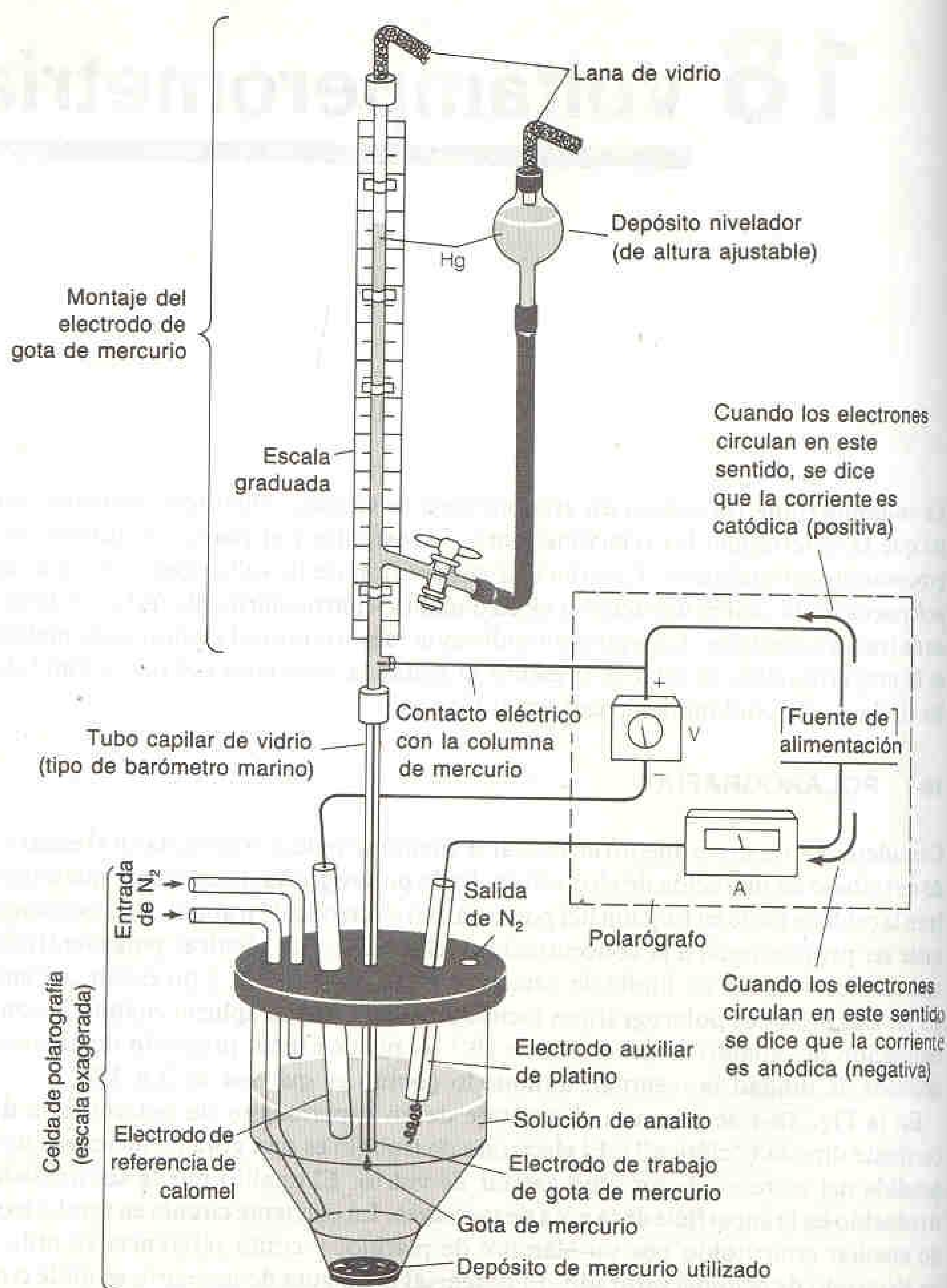


Figura 18-1
Montaje para polarografía. Obsérvese cómo se definen los signos de las corrientes catódica y anódica.

El *electrodo de gota de mercurio* se utiliza porque la superficie del Hg expuesta al analito es continuamente renovada. Esto da por resultado una mayor reproducibilidad que con una superficie estática, cuyas características cambian con el uso.

de tiempo entre dos gotas es de 3 a 6 s. La frecuencia de caída de las gotas se controla subiendo o bajando el depósito de altura ajustable, en la parte superior derecha de la Fig. 18-1.

El motivo por el que se utiliza un electrodo de gota de mercurio es porque permite obtener corrientes reproducibles en función del potencial. Esta reproducibilidad puede atribuirse a la renovación continua de la superficie de la gota durante su crecimiento. Con cualquier otro electrodo (como el de Pt en sus diferentes formas), el potencial depende del estado de la superficie y, por lo tanto, del tratamiento que haya sufrido previamente.

La gran mayoría de las reacciones estudiadas con el electrodo de mercurio son de reducción. En una superficie de Pt, se espera que la reducción del solvente compita con la de muchos analitos, particularmente en soluciones ácidas:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E^\circ = 0 \qquad (18\text{-}1)$$

Otra razón por la que se utiliza el electrodo de mercurio es que existe un sobrepotencial alto de reducción de H^+ en su superficie. Por lo tanto, la reducción de H^+ no interfiere en la mayoría de las reducciones.

Sin embargo, la Tabla 18-1 indica que existe un importante *sobrepotencial* de reducción de H^+ en la superficie del Hg. Por lo tanto, pueden realizarse reacciones termodinámicamente más difíciles que la Reacción 19-1 sin la reducción simultánea (y competitiva) de H^+. En soluciones neutras o básicas, aun los cationes de metales alcalinos pueden reducirse más fácilmente que el H^+ a pesar de que su potencial de reducción es más bajo. Esto se debe en parte a que el potencial de reducción de un metal que forma amalgamas es más positivo que su potencial de reducción al estado sólido:

Es más fácil reducir la mayoría de los metales al estado de amalgama que al estado sólido puro.

$$K^+ + e^- \rightarrow K(s) \qquad E^\circ = -2.936\ V \qquad (18\text{-}2)$$

$$K^+ + e^- + Hg \rightarrow K(\text{en Hg}) \qquad E^\circ = -1.975\ V \qquad (18\text{-}3)$$

Pregunta: ¿Qué implican estos potenciales en cuanto a las estabilidades relativas de $K(s)$ y de K(en Hg)?

Un electrodo de mercurio no es muy satisfactorio para realizar oxidaciones, debido a que el Hg se oxida demasiado fácilmente. Para la mayoría de las reacciones de oxidación deben emplearse otros electrodos. En medio no complejante, el Hg se oxida hacia los +0.25 V (respecto al E.C.S.). Si la concentración del ion complejante, Cl^-, es 1 M, el potencial de oxidación de Hg se sitúa cerca de 0.0 V. La oxidación ocurre más fácilmente debido a la estabilización del compuesto de Hg(II):

$$Hg(l) + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + 2e^- \qquad (18\text{-}4)$$

Con electrodos inertes y solventes apropiados, es posible cubrir un amplio dominio de potenciales redox (Tabla 18-1).

El tubo capilar de un electrodo de gota de mercurio puede funcionar durante años si uno evita que se obstruya. Es preciso dejar siempre que fluya mercurio antes de sumergir el capilar en una solución. Al terminar un experimento, el elec-

¡Cuide el electrodo!

Tabla 18-1
Intervalos de electroactividad de diversos solventes (respecto al E.C.S.)†

Solvente	Electrólito soporte	Límite catódico (V)	Límite anódico (V)
Ácido acético	CH_3CO_2Na	−1.0	+2.0
Acetonitrilo	$LiClO_4$	−3.0	+2.5
Amoniaco	TBAI	−2.8(Hg)	+0.3
Diclorometano	TBAP	−1.7	+1.8
Dimetilformamida	TBAP	−2.8	+1.9
Dimetilsulfóxido	$LiClO_4$	−3.4	+1.3
Fluoruro de hidrógeno	NaF	−1.0	+3.5
Metanal	KOH	−1.0	+0.6
Metanol	KCN	−1.0	+1.7
Carbonato de propileno	TEAP	−1.9	+1.7
Piridina	TEAP	−2.2	+3.3
Sulfolano	TEAP	−2.9	+3.0
Tetrahidrofurano	$LiClO_4$	−3.2	+1.6
Ácido trifluoroacético	CF_3CO_2Na	−0.6	+2.4
Agua	TBAP	−2.7(Hg)	+1.3

† Los electrodos son de Pt, a menos de que se indique Hg. Abreviaturas: TBAI = yoduro de tetrabutilamonio; TBAP = perclorato de tetrabutilamonio; TEAP = perclorato de tetraetilamonio.
FUENTE: N. L. Weinberg, *J. Chem. Ed.*, **60**, 268 (1983).

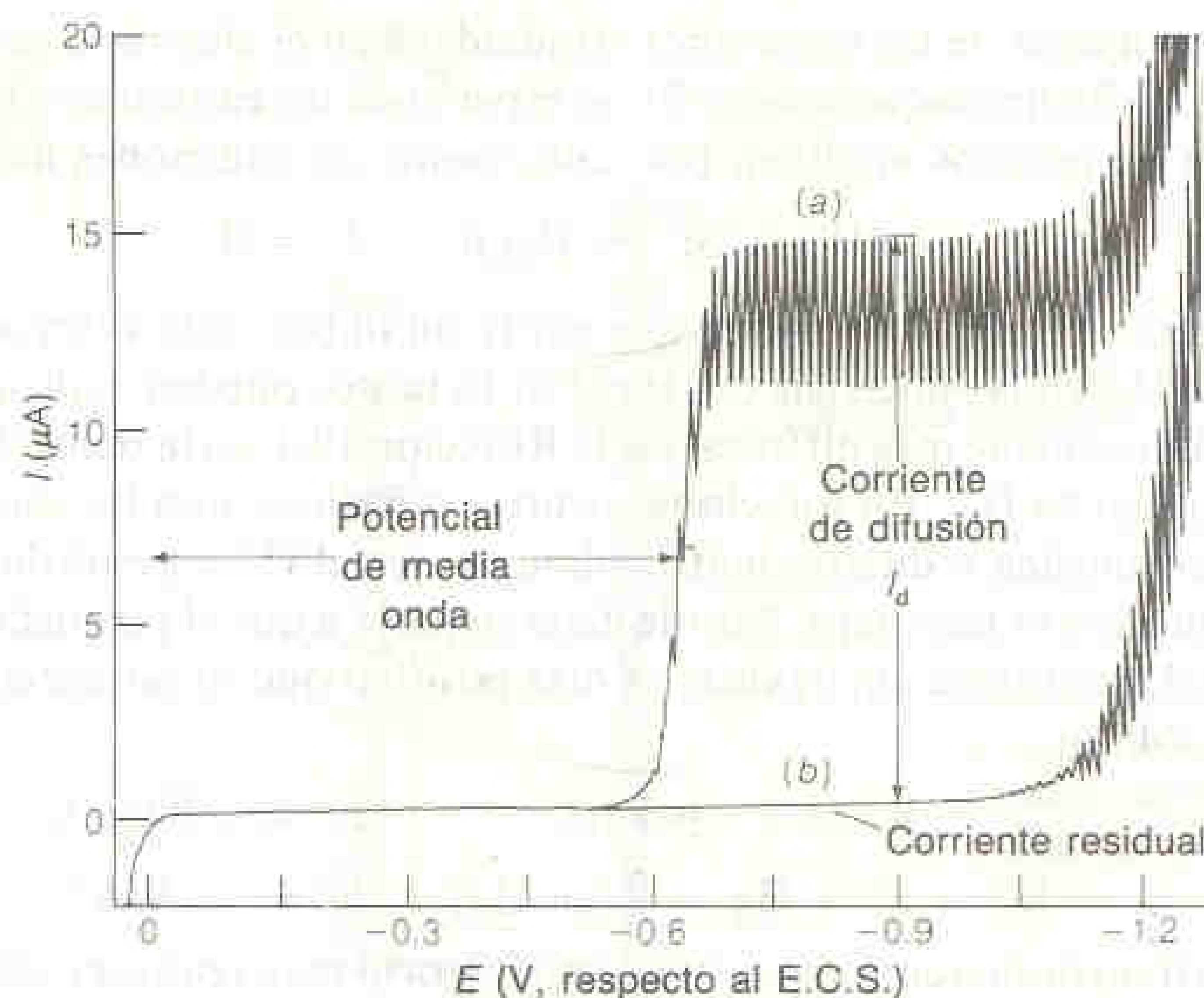


Figura 18-2
Polarogramas. (a) Cd^{2+} 5×10^{-4} M en HCl 1 M. (b) HCl 1 M solo. Obsérvese que la escala de la corriente está en μA. [D. T. Sawyer y J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists* (Nueva York: Wiley, 1974).]

trodo se eleva y se lava con agua destilada mientras el mercurio sigue fluyendo. El electrodo limpio se guarda ya sea seco o en un depósito de mercurio.

El mercurio es tóxico y ligeramente volátil, y los derrames son casi inevitables. Cuando ocurren, se reúne la mayor cantidad posible de gotas en una sola con un trozo de cartón o cartulina. Entonces se aspira el mercurio a un matraz con filtro por medio de una bomba u otra fuente de vacío. Un limpiador al vacío adecuado consiste en una pipeta Pasteur desechable unida a un tubo de goma. Para eliminar los residuos de mercurio no colectados, se esparce polvo de cinc elemental en la superficie y se humedece con H_2SO_4 acuoso al 5% hasta darle consistencia de pasta. El mercurio se disuelve en el cinc. Una vez que la pasta se ha hecho llegar a todas las posibles superficies contaminadas por medio de una esponja o un cepillo, se deja secar y se recoge. El polvo se desecha de manera apropiada, tratándolo como cualquier residuo tóxico de mercurio.†

18-2 FORMA DE LOS POLAROGRAMAS

Una gráfica de la corriente en función del potencial se llama **polarograma**. En la Fig. 18-2 se presenta el resultado de la reducción polarográfica de Cd^{2+} en solución de HCl.

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(\text{en Hg}) \tag{18-5}$$

Cuando el potencial sólo es ligeramente negativo con respecto al electrodo de calomel, no hay reducción apreciable de Cd^{2+}. Sólo circula una pequeña **corriente residual.** Para un valor de potencial suficientemente negativo, empieza la reducción de Cd^{2+} y la corriente aumenta. El Cd reducido se disuelve en el Hg para formar una amalgama. Después de un incremento brusco de la corriente, se produce una **polarización de concentración**: el régimen de transferencia electrónica empieza a ser limitado por la velocidad con que el Cd^{2+} puede ser transportado por difusión desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. La magnitud de esta

† Este procedimiento es mejor que esparcir azufre en el lugar del derrame. El azufre envuelve al mercurio, pero no reacciona con el interior de la gota. [D. N. Easton, *Am. Lab.*, julio 1988, pág. 66.]

corriente de difusión (I_d) es proporcional a la concentración de Cd^{2+} y se aprovecha para el análisis cuantitativo. El trazo superior de la Fig. 18-2 se llama **onda polarográfica**.

La intensidad de la corriente de difusión es proporcional a la concentración del analito. Esta es la causa de que la polarografía se utilice para el análisis cuantitativo.

Cuando el potencial es suficientemente negativo, cerca de −1.2 V, empieza la reducción de H^+ y la curva se eleva bruscamente. Esto puede apreciarse en el lado superior derecho de la Fig. 18-2. Para potenciales positivos (en la vecindad del lado izquierdo del polarograma), la oxidación del electrodo de mercurio produce una corriente negativa. *Por convención, una corriente negativa significa que el electrodo de trabajo se comporta como ánodo con respecto al electrodo auxiliar. Una corriente positiva significa que el electrodo se comporta como cátodo.*

Hablar de la "reducción de H^+" equivale a hablar de la "reducción de H^2O".

En la Fig. 18-2, las fluctuaciones de corriente se deben al crecimiento y la caída de las gotas de mercurio. Cuando cada gota comienza a formarse hay muy poca superficie de Hg, y en consecuencia es poca la corriente que puede circular. Al crecer la gota su área se incrementa, una cantidad mayor de soluto alcanza la superficie por unidad de tiempo, y una corriente más intensa puede circular. La corriente sigue aumentando a medida que la gota crece, hasta que ésta se desprende y la corriente disminuye bruscamente.

Corriente de Difusión

Cuando el potencial del electrodo de trabajo es suficientemente negativo, el régimen de reducción de los iones Cd^{2+} en la ecuación 18-5 depende de la velocidad con que el Cd^{2+} puede alcanzar el electrodo. En la Fig. 18-2, esto ocurre para potenciales más negativos que −0.7 V. En una solución en reposo, el régimen de reducción es controlado por el de la difusión del analito hacia el electrodo. En este caso la corriente límite se llama *corriente de difusión*. La solución debe estar perfectamente quieta para alcanzar el límite de difusión en polarografía.

La corriente de difusión es la corriente límite obtenida cuando la velocidad de la electrólisis es controlada por la velocidad de difusión de la especie hacia el electrodo.

La velocidad de difusión de un soluto desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo es proporcional a la diferencia de concentración entre las dos regiones:

$$\text{Corriente} \propto \text{rapidez de difusión} \propto [C]_0 - [C]_s \qquad (18\text{-}6)$$

donde $[C]_0$ es la concentración en el seno de la solución y $[C]_s$ es la que se tiene en la superficie del electrodo (Fig. 17-2). A mayor diferencia entre las concentraciones, mayor rapidez de difusión. Para un potencial suficientemente negativo, la reducción es tan rápida que $[C]_s \ll [C]_0$, y la ecuación 18-6 se reduce a la forma

El símbolo ∝ se lee "es proporcional a".

$$\text{Corriente límite} = \text{corriente de difusión} \propto [C]_0 \qquad (18\text{-}7)$$

La relación de proporcionalidad entre la corriente de difusión y la concentración del soluto en el seno de la solución es la base del empleo de la polarografía en química analítica.

Las ecuaciones 18-6 y 18-7 deberían formularse en términos de actividades en lugar de concentraciones. Sin embargo, en presencia de una concentración grande de electrólito soporte, la fuerza iónica es constante, por lo que también lo son los coeficientes de actividad. En estas condiciones, las dos ecuaciones son válidas así expresadas en términos de concentraciones.

La magnitud de la corriente de difusión, *medida en el límite superior de cada oscilación* en la Fig. 18-2, puede calcularse (con exactitud de algunos puntos de porcentaje) mediante la ecuación de Ilkovič:[†]

$$I_d = (7.08 \times 10^4)nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \qquad (18\text{-}8)$$

† En la bibliografía antigua, la corriente se medía en el centro de cada oscilación, haciendo uso de un galvanómetro balístico amortiguado. En este caso, la constante de la ecuación 18-8 debe ser igual a 6.07×10^4. [A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (Nueva York: Wiley, 1980), págs. 147 a 150.]

donde I_d = corriente de difusión, medida en el límite superior de las oscilaciones en la Fig. 18-2, en μA

n = número de electrones por molécula implicados en la oxidación o reducción de la especie electroactiva

C = concentración de la especie electroactiva, en mmol/L

D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva, en m^2/s‡

m = gasto de mercurio, en mg/s

t = intervalo de goteo, en s

El número 7.08×10^4 es el resultado de la combinación de diversas constantes cuyas dimensiones son tales que I_d se expresa en μA.

En condiciones apropiadas para el análisis, la corriente límite debe ser proporcional a $\sqrt{h}$. En caso contrario la velocidad de reacción es controlada por otros efectos distintos de la difusión.

Es claro que, además de la concentración del analito, otros factores influyen en la magnitud de la corriente de difusión. En la ecuación 18-8, la cantidad $m^{2/3}t^{1/6}$ se denomina **constante del capilar**; es muy aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la altura (h) de la columna de Hg, medida desde la parte superior del menisco de Hg hasta el extremo inferior del electrodo de Hg en la Fig. 18-1. Para demostrar que la corriente límite es efectivamente controlada por la *difusión*, es posible medirla para diversas alturas de la columna de Hg y examinar si la corriente es proporcional a $\sqrt{h}$.

En polarografía cuantitativa es importante controlar la temperatura hasta en décimos de grado, porque para la mayoría de las especies la corriente de difusión se incrementa en 2% por grado. Para utilizar la constante del capilar, ésta debe medirse al mismo potencial de electrodo que se utiliza para medir I_d, debido a que t depende del potencial.

Tres formas en que el electrólito llega al electrodo son:

1. Difusión (necesaria en polarografía)
2. Transporte mecánico (no deseado)
3. Emigración por atracción electrostática (no deseada)

El transporte del soluto hacia el electrodo depende de tres factores: difusión, transporte mecánico (agitación y convección), y emigración en el campo eléctrico. En polarografía, se trata de minimizar los dos últimos mecanismos. Se desea que la corriente límite sólo esté controlada por el régimen de difusión de Cd^{2+} hacia el electrodo. Para minimizar el transporte mecánico, la solución *no* se agita y se procura eliminar las vibraciones. Colocando el equipo sobre una base pesada (como la mesa de mármol utilizada para instalar balanzas analíticas) se reducen los efectos de las vibraciones del edificio.

La emigración por atracción electrostática de los iones del analito se minimiza con el empleo de una alta concentración de electrólito soporte.

Para reducir el paso de la corriente debido a la emigración de los iones del analito en el campo eléctrico que existe entre los electrodos, se recurre a una alta concentración de **electrólito soporte** (HCl 1 M en la Fig. 18-2). Como se muestra en la Tabla 18-2, al aumentar la concentración del electrólito se reduce la corriente neta, puesto que disminuye la frecuencia de llegada del analito catiónico hasta la superficie nega-

‡ El coeficiente de difusión se define a partir de la primera ley de difusión de Fick: La intensidad (J) con que las moléculas se difunden a través de un plano de área unitaria está dada por

$$J = -D\frac{dc}{dx}$$

donde D es el coeficiente de difusión y dc/dx es el gradiente de concentración en el sentido de la difusión. Cuanto más grande es el coeficiente de difusión, tanto más rápido se difunden las moléculas.

Tabla 18-2
Influencia del electrólito soporte sobre la corriente límite para la reducción de Pb^{2+}

Concentración del electrólito (M)	Corriente límite (μA) KCl	KNO$_3$	
0	17.6	17.6	
0.000	16.3	16.2	1
0.000	15.9	15.0	2
0.000	13.3	13.4	5
0.001	11.8	12.0	
0.005	9.8	9.8	
0.1	8.35	8.45	
1.0	8.00	8.45	

Nota: Se analizaron 50 mL de $PbCl_2$ 9.5×10^{-4} M a 25°C con 0.2 mL de la sal sódica del rojo de metilo al 0.1% (p/p) como supresor de máximos.
Fuente: I. M. Kolthoff y J. J. Lingane, *Polarography*, Vol. I (Nueva York: Wiley, 1952), pág. 123.

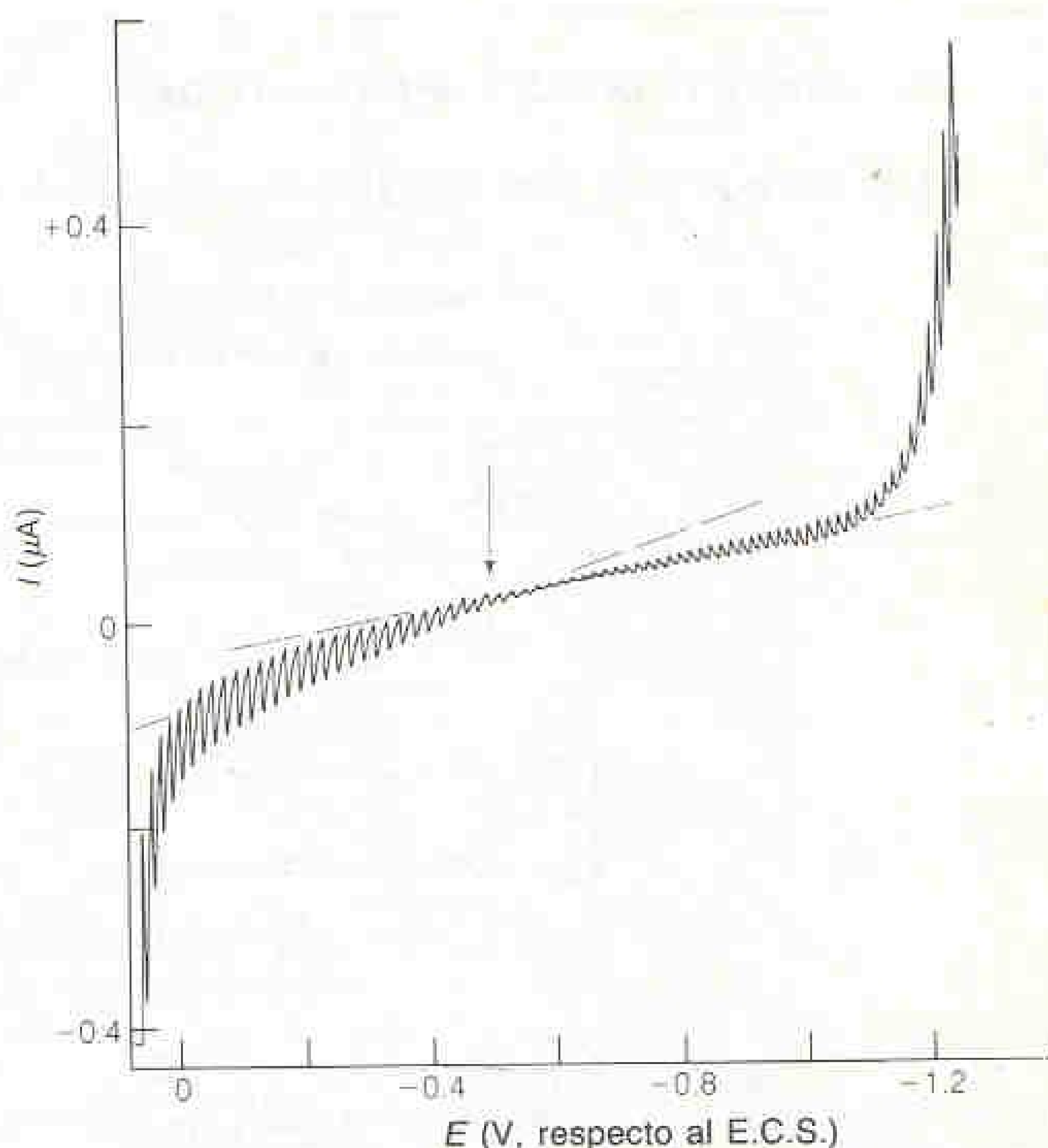


Figura 18-3
Corriente residual de HCl 0.1 M. La flecha indica el punto de inflexión que se presenta en el máximo electrocapilar. Esto ocurre cuando la carga de la gota de Hg es nula con respecto a la solución. Si no hubiera corriente farádica, la corriente neta sería nula en el máximo electrocapilar [L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1965).]

tiva del Hg. En la práctica, una concentración de electrólito soporte 50 a 100 veces mayor que la del analito reduce su transporte por emigración hasta un nivel despreciable.

Corriente Residual

Para medir el valor de la corriente de difusión en un polarograma, el valor de la *corriente residual* se resta de la corriente límite observada en la región de control por difusión. En la Fig. 18-2, esta diferencia se define como I_d, donde la magnitud de la corriente residual es bastante pequeña. Para concentraciones más bajas del analito, la proporción de la corriente residual será mayor, puesto que ésta se mantiene constante mientras que la corriente de difusión disminuye. En trabajos exactos, la corriente residual siempre debe medirse con una solución que contenga la misma concentración del electrólito soporte que la muestra problema. Los reactivos deben proceder de las mismas soluciones de partida, dado que lotes diferentes contendrán niveles variables de impurezas que contribuyen a incrementar la corriente residual.

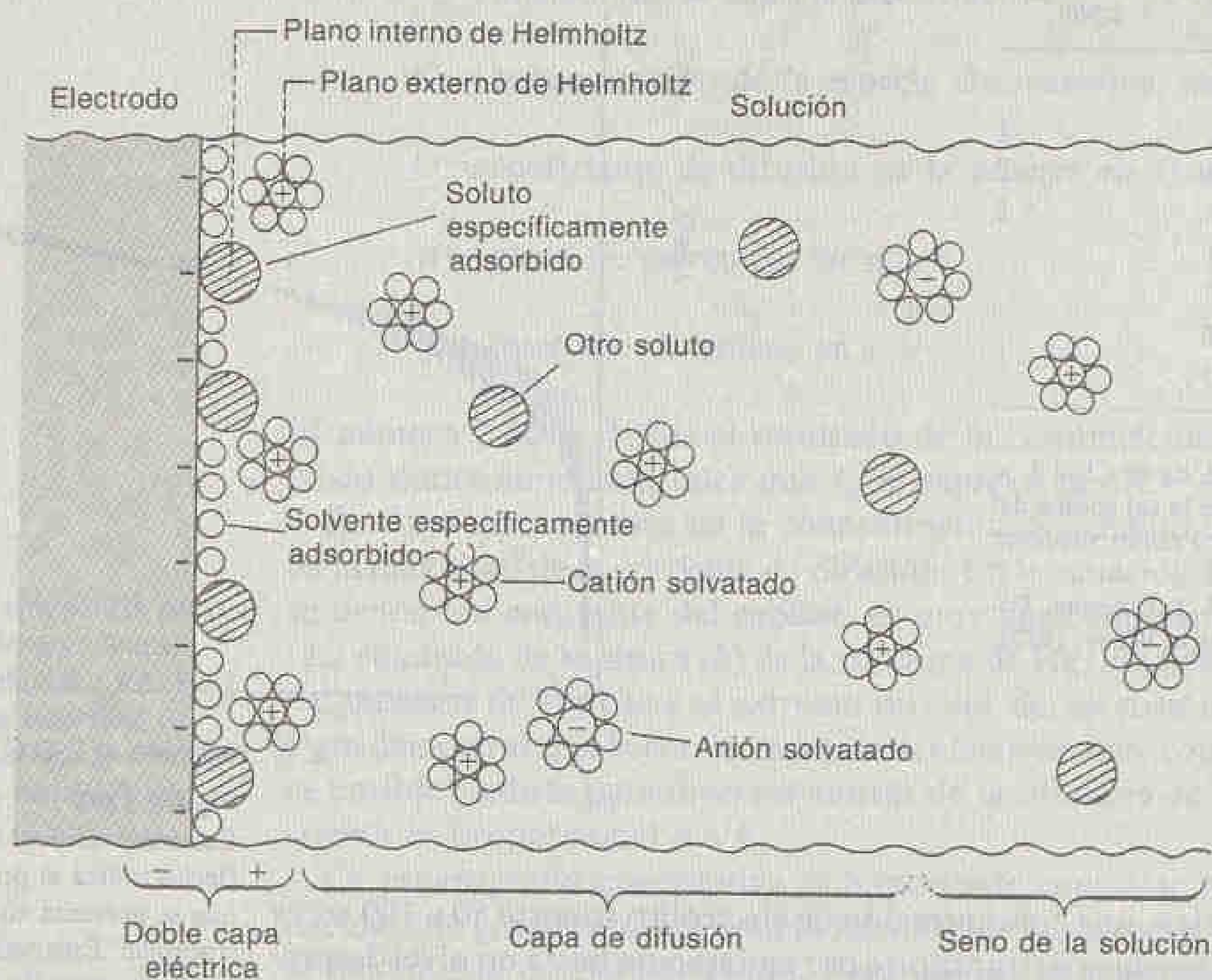
Desafío: Trate de entender por qué la presencia del electrólito soporte incrementa la corriente límite de reducción de un anión, como IO_3^-.

I_d = corriente límite − corriente residual

En la Fig. 18-3 se presenta una gráfica amplificada de la corriente residual de una solución de HCl 0.1 M. Las líneas punteadas indican que la corriente residual tiene un punto de inflexión cerca de −0.5 V en este caso. En este punto, denominado **máximo electrocapilar**, la carga en la gota de mercurio es nula. Para potenciales más positivos, la carga de la gota es positiva con respecto a la solución. Para potenciales más negativos, la carga es negativa. Puesto que la gota de mercurio y la solución que le rodea pueden tener cargas diferentes, la interfaz mercurio-solución se comporta como un condensador. En el Recuadro 18-1 se describe la estructura de la interfaz electrodo-solución.

Recuadro 18-1 DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Enseguida se presenta un modelo generalmente aceptado para la estructura de la interfaz electrodo-solución.

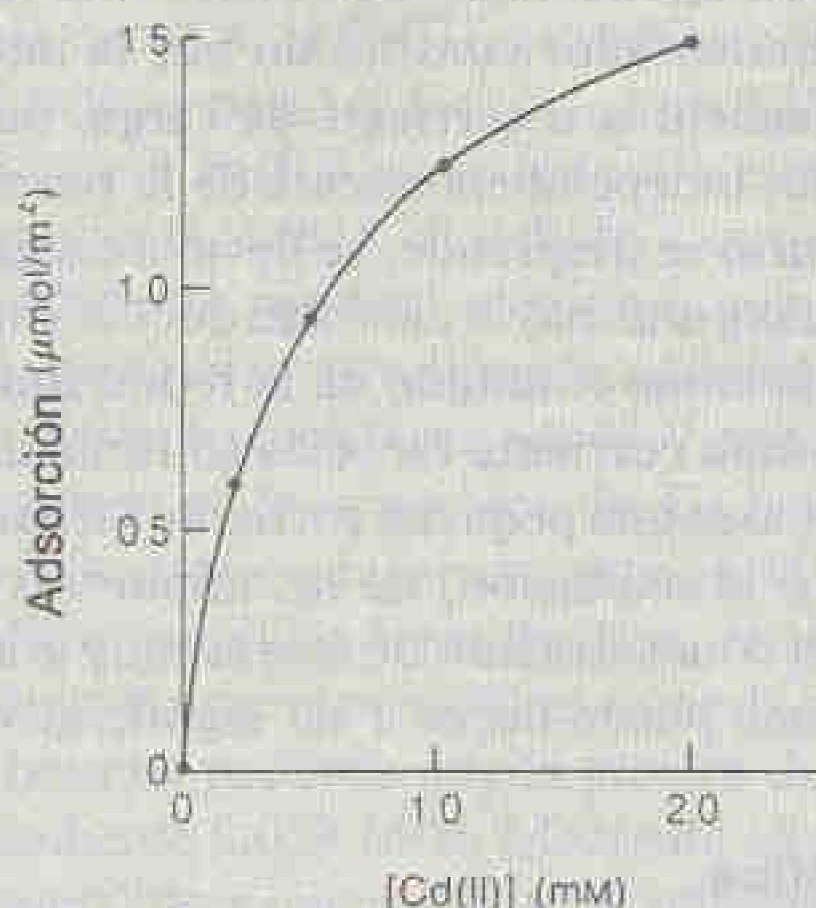


Modelo de la interfaz electrodo-solución. El plano que pasa por el centro de carga de las especies adsorbidas se llama *plano interno de Helmholtz*. El plano que pasa por el centro de carga de la siguiente capa de iones no específicamente adsorbidos se llama *plano externo de Helmholtz*. La *capa de difusión* contiene un exceso de cationes, atraídos por el electrodo cargado negativamente.

La fuente eléctrica externa hace circular los electrones hacia o desde el electrodo. En general, el electrodo se carga positiva o negativamente con respecto a la solución. Para una composición dada de la solución, existe un *potencial* de carga nula al que el electrodo no tiene exceso de cargas. Para un electrodo de mercurio sumergido en una solución de KBr 0.1 M, este potencial es de −0.58 V (con respecto al electrodo de calomel con KCl 1 M). El potencial de carga cero se desplaza hasta −0.72 V para el mismo electrodo sumergido en una solución de KI 0.1 M.

En la superficie del electrodo, la primera capa de moléculas es *adsorbida específicamente:* las moléculas son firmemente retenidas por fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. La figura anterior presenta las moléculas de solvente y de soluto en la superficie del electrodo. El soluto adsorbido puede estar constituido por moléculas neutras, aniones o cationes. Los aniones tienden a ser más *polarizables* que los cationes, y por lo tanto son sujetos a fuerzas de Van der Waals más intensas. Esta es la razón por la que el potencial de carga nula es más negativo para el KI que para el KBr. El ion yoduro es más fuertemente adsorbido que el ion bromuro, y se requiere un potencial de electrodo más negativo para expulsar el ion yoduro de la superficie del electrodo. La gráfica que sigue muestra que la cantidad de soluto adsorbido aumenta con la concentración del soluto.

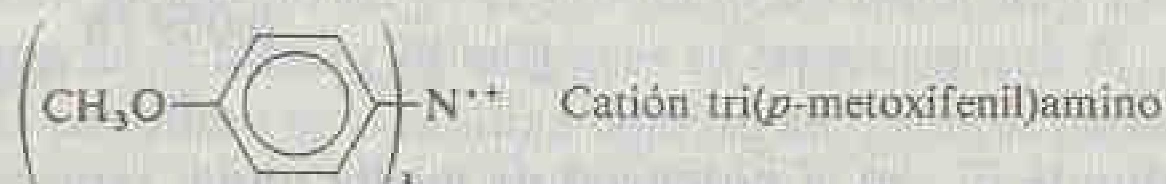
La siguiente capa de moléculas después de la capa de adsorción especifica está enriquecida por cationes atraídos hacia el electrodo cargado negativamente. Estos cationes están totalmente solvatados, y se mantienen cerca del electrodo por atracción coulómbica. El electrodo cargado y los iones de carga opuesta que éste atrae constituyen la **doble capa eléctrica.** A medida que aumenta la distancia a partir del electrodo, el excedente de cationes con respecto a los aniones en la solución disminuye. Esta región, cuya composición difiere de



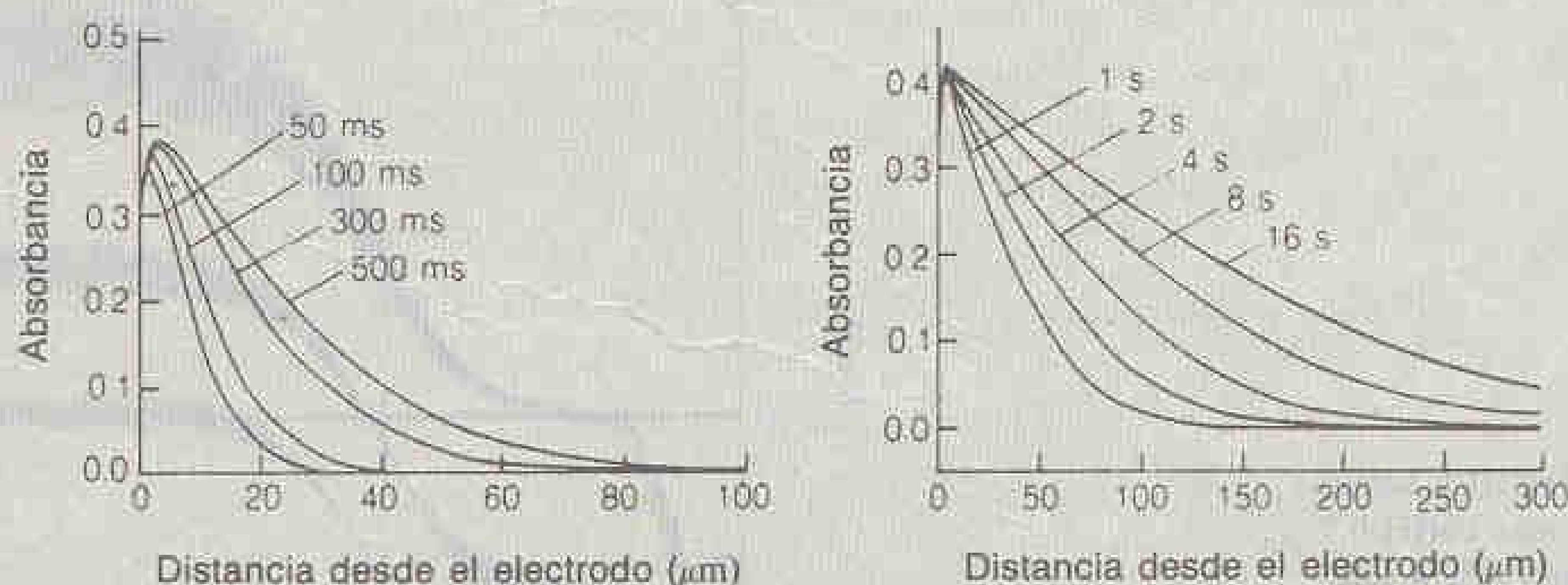
Dependencia de la adsorción respecto a la concentración de Cd(II) (probablemente $Cd(SCN)_4^{2-}$) a partir de NaSCN 0.5 M + $NaNO_3$ 0.5 M en un electrodo de mercurio a −0.2 V (respecto al E.C.S.). Esta figura se tomó de un muy ameno artículo de F. C. Anson y R. A. Osteryoung [*J. Chem. Ed.*, **60**, 293 (1983)], en el que se explica el uso de la coulombimetría para medir la adsorción. Un experimento de adsorción cuantitativa en un electrodo se describe en D. Marín y F. Mendicuti, *J. Chem. Ed.*, **65**, 712 (1988).

la del seno de la solución, se denomina **capa de difusión** o capa difusa. El espesor de esta capa, típicamente de 0.3 a 10 nm, decrece a medida que aumentan la concentración y la carga de los iones y que disminuye la temperatura. En la capa de difusión, se establece un equilibrio entre la atracción hacia el electrodo y el desordenamiento por agitación térmica.

Cuando una especie se forma o se consume en una reacción electroquímica, su concentración en la vecindad del electrodo suele diferir de la concentración en el seno de la solución. En la última figura de este recuadro se grafica la concentración medida del catión tri(p-metoxifenil)amino,



para varios intervalos de potencial de un electrodo de platino desde 0 hasta 0.8 V (respecto al E.C.S.). A 0 V, no hay cationes. Cuando el potencial cambia bruscamente a 0.8 V, la amina se oxida para formar un catión presente sólo en la superficie del electrodo. A medida que transcurre el tiempo, se forman más cationes que se difunden a partir del electrodo. El espesor de esta capa de difusión es proporcional a $\sqrt{Dt}$, donde D es el coeficiente de difusión del catión y t es el tiempo.



Perfil de difusión del catión producido por la oxidación brusca de la tri(*p*-metoxifenil)amina en un electrodo de platino. La escala de las abscisas (absorbancia de luz visible de 633 nm) es proporcional a la concentración del catión. El tiempo se mide desde el inicio de la oxidación. Estas mediciones refinadas fueron realizadas con una red de fotodiodos (véase la Fig. 20-22) por C. C. Jan, R. L. McCreery y F. T. Gamble. [*Anal. Chem.*, **57**, 1763 (1985); *Anal Chem.*, **58**, 2771 (1986).] También pueden emplearse microelectrodos para estudiar la naturaleza de la capa de difusión. Véase R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople y R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **59**, 2005 (1987).]

La corriente residual tiene dos componentes:

1. Corriente capacitiva (debida al proceso de carga de las gotas de Hg
2. Corriente farádica (debida a las reacciones redox electroquímicas)

La corriente residual tiene dos componentes. Uno de ellos es la corriente requerida para cargar o descargar el condensador constituido por la interfaz mercurio-solución, y se llama **corriente capacitiva** o **corriente de carga**. Siempre existe en los experimentos de polarografía, independientemente de la pureza de los reactivos. Cuando cada gota de mercurio se desprende, se lleva la carga hasta el fondo de la celda. La gota que sigue requiere una mayor cantidad de corriente para cargarse.

Cualquier corriente que circula como resultado de la reducción u oxidación de una especie en solución se denomina **corriente farádica** (o faradaica). El segundo componente de la corriente residual es una pequeña corriente farádica que proviene esencialmente de la reducción (o la oxidación) de las impurezas presentes en el electrólito soporte. Puesto que la concentración de éste es muy grande, la concentración de las trazas de impurezas puede llegar a ser significativa.

Forma de la Onda Polarográfica

Las dos reacciones más comunes en el electrodo de gota de mercurio son la reducción de un ion para formar una amalgama, y la reducción de un ion soluble para formar otro ion soluble:

$$M^{n+} + ne^- + Hg \rightleftharpoons M(\text{en Hg}) \quad (18\text{-}9)$$

$$X^{a+} + ne^- \rightleftharpoons X^{(a-n)+} \quad (18\text{-}10)$$

En ambos casos, si las reacciones son reversibles, puede demostrarse que la ecuación que relaciona la corriente y el potencial en una onda polarográfica es

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059\,16}{n} \log \frac{I}{I_d - I} \quad (18\text{-}11)$$

donde $E_{1/2}$ es el **potencial de media onda**, representado en la Fig. 18-2. Es el potencial al que $I = \frac{1}{2}I_d$ (ambas corregidas para considerar la corriente residual).

Las ondas anódicas reversibles, así como las ondas combinadas anódicas y catódicas, tienen la misma forma, definida por la ecuación 18-11. En la Fig. 18-4 se

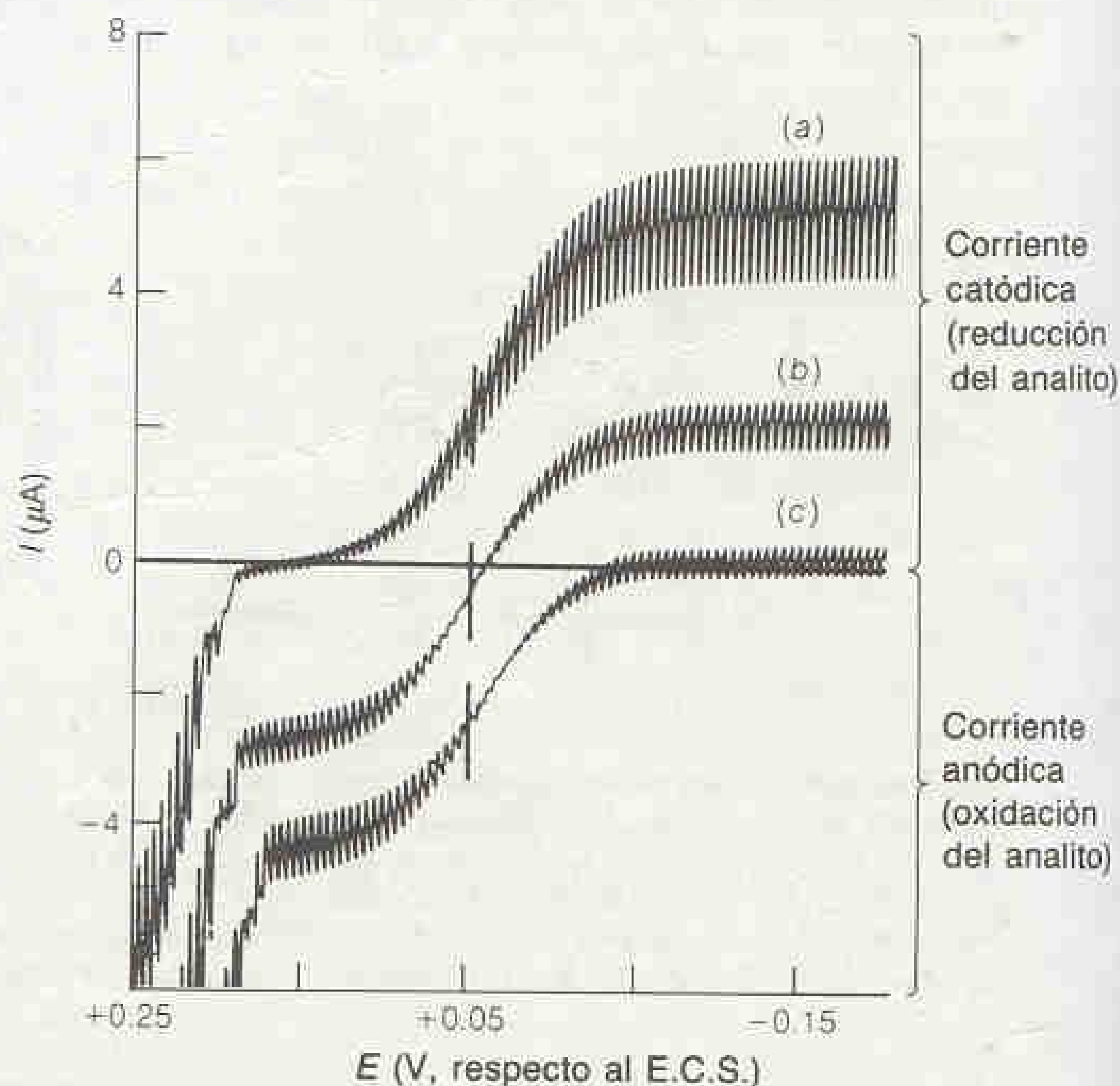


Figura 18-4
Polarogramas. (a) Fe(III) 1.4 mM. (b) Fe(III) 0.7 mM más Fe(II) 0.7 mM. (c) Fe(II) 1.4 mM. Cada solución contiene ácido oxálico saturado como electrólito soporte y 0.0002% de rojo de metilo como supresor de máximos. Se trazaron líneas verticales en los potenciales de media onda obtenidos. [L. Meites, *Polarographic techniques,* 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1965).]

presentan los polarogramas de (a) ion férrico, (b) iones férrico y ferroso, y (c) ion ferroso. En la curva a, el Fe(III) se reduce a Fe(II) con un potencial de media onda de +0.5 V (con respecto al E.C.S.). A +0.15 V sólo se observa una corriente residual, puesto que el Fe(III) no se reduce a este potencial. La curva c presenta una corriente anódica a +0.15 V, debido a que se oxida Fe(II). A −0.05 V sólo se observa una corriente residual, debido a que no hay Fe(III) que reducir. La curva b presenta una corriente de difusión anódica a +0.15 V debido a la oxidación de Fe(II), y una corriente catódica a −0.05 V causada por la reducción de Fe(III). Las tres curvas tienen el mismo valor de $E_{1/2}$ y la misma forma.

Una *corriente catódica* representa una circulación de electrones desde el electrodo de Hg hacia el analito. Una *corriente anódica* corresponde al paso de electrones desde el analito hacia el electrodo.

En la Fig. 18-5, la gráfica de la ecuación 18-11 muestra cómo la forma de una onda polarográfica reversible depende de n, el número de electrones de la semirreacción. A mayor n más escarpada es la onda polarográfica. La función en la ecuación 18-11 permite predecir que la gráfica de E contra $\log(I/I_d - I)$ debe ser una recta con pendiente $0.059\,16/n$. Mediante esta gráfica es posible verificar que la reacción es reversible y encontrar n, el número de electrones implicados. Los mejores resultados se obtienen cuando también se toma en cuenta el efecto de la resistencia de la celda sobre la corriente.

Relación entre $E_{1/2}$ y $E°$

Para las reacciones electroquímicas reversibles (las que tienen sobrepotencial despreciable), existe una interpretación termodinámica relativamente directa del significado del potencial de media onda, $E_{1/2}$. Considérese la Reacción 18-9, en la cual el producto formado se disuelve en el mercurio. Si el producto de reducción no fuera estabilizado por la disolución en el mercurio, entonces se esperaría que $E_{1/2}$ y $E°$ fueran iguales. De hecho, el producto se estabiliza cuando se disuelve en el mercurio, por lo que $E_{1/2} \neq E°$.

La relación entre el potencial de media onda y $E°$ es†

$$E_{1/2} \approx E° + E_s + \frac{0.059\,16}{n} \log C\gamma \qquad (18\text{-}12)$$

La ecuación 18-12 indica que la reacción $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$ (en Hg) es favorecida cuando

1. Los electrones circulan espontáneamente de M(*s*) hacia M(en Hg)
2. M es muy soluble en el mercurio líquido

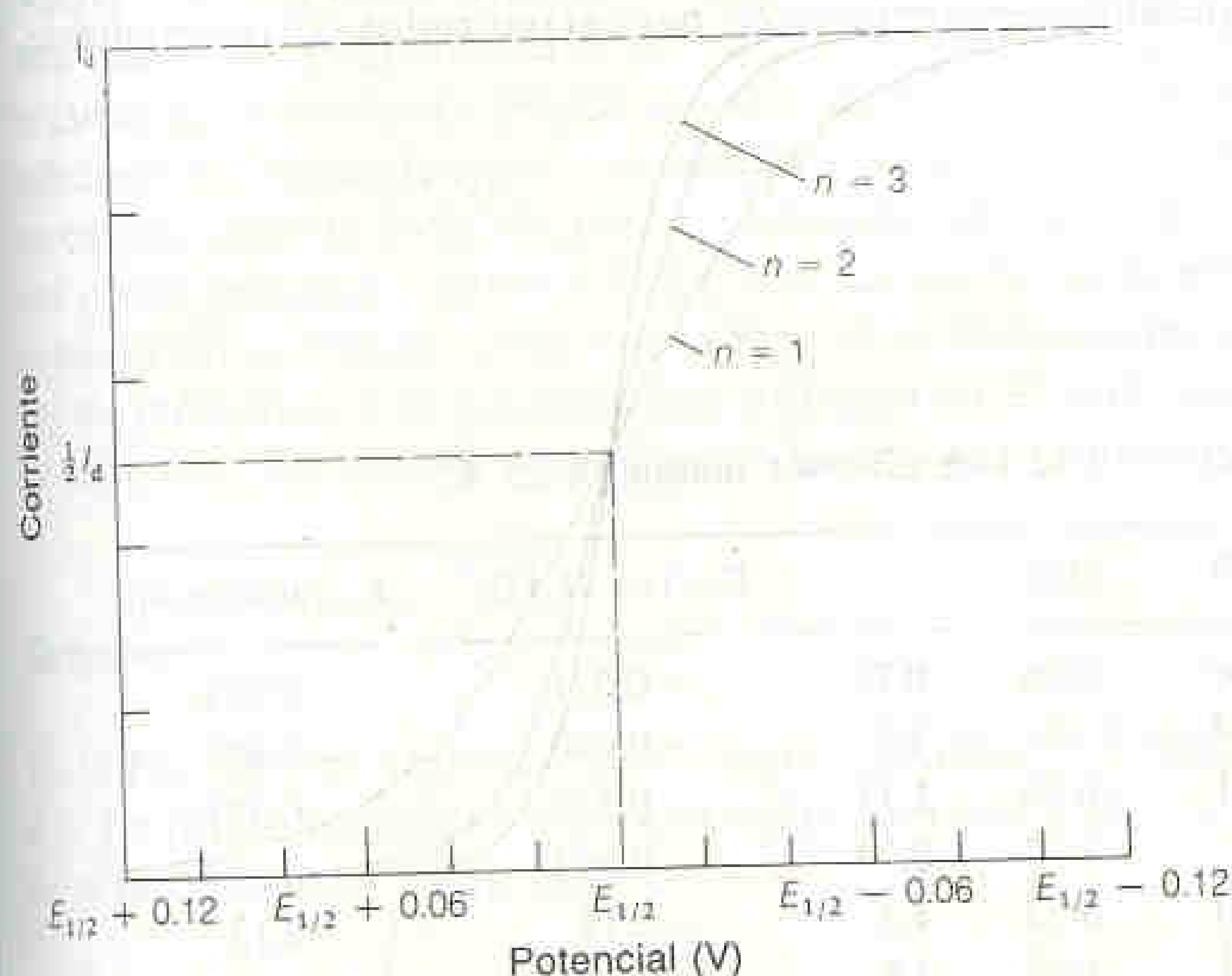


Figura 18-5
Gráfica de la ecuación 18-11 para n = 1, 2 y 3. A mayor n más inclinada es la onda polarográfica.

† I.M. Kolthoff y J.L. Lingane, *Polarography* (Nueva York: Wiley, 1952), pág. 201. En la ecuación 18-12 no se consideran los términos pequeños que implican los coeficientes de difusión y de actividad.

Los símbolos de la ecuación 18-12 tienen los siguientes significados: $E°$ es el potencial estándar de reducción de M^{n+} con respecto al electrodo de referencia utilizado en la celda polarográfica. Para un electrodo de referencia de calomel, $E° = E°$ (respecto al E.N.H.) − 0.241 V. Es el potencial estándar de la celda $M(s) \mid M^{n+} \mid M(\text{en Hg})_{\text{saturado}}$, en la que el electrodo izquierdo es de metal puro y el electrodo derecho es una amalgama del mismo metal saturada. C es la concentración de M en la amalgama saturada, y γ es el coeficiente de actividad de M en ella; por lo tanto, $C\gamma$ es la actividad del metal M en la amalgama saturada.

El término E_S de la ecuación 18-12 refleja la tendencia de los electrones a circular entre un analito sólido y la amalgama correspondiente. Un valor positivo significa que los electrones circulan espontáneamente del analito reducido puro al analito reducido disuelto en mercurio. Cuanto más positivo sea el valor de E_S, tanto más fácil será reducir las especies en presencia de mercurio (respecto a la reducción en ausencia de mercurio). El término logarítmico en la ecuación 18-12 indica simplemente el cambio de energía libre al disolver en el mercurio el analito reducido. Cuanto más soluble en el mercurio sea el producto reducido, tanto más fácil será realizar la reducción.

En la Tabla 18-3 se presentan algunos datos que demuestran estos efectos. En el caso de Pb^{2+}, tanto E_S como el término logarítmico son pequeños, y $E_{1/2}$ es cercano a $E°$. Para los otros iones de la tabla, E_S o el término logarítmico son suficientemente grandes para que $E_{1/2}$ no sea muy cercano a $E°$.

Considérese ahora la reacción reversible 18-10, en la cual las especies oxidada y reducida permanecen en solución. En este caso, la relación entre $E_{1/2}$ y $E°$ es

$$E_{1/2} = E° - \frac{0.059\,16}{n} \log \frac{\gamma_{\text{red}} D_{\text{ox}}^{1/2}}{\gamma_{\text{ox}} D_{\text{red}}^{1/2}} \tag{18-13}$$

Para la reacción $X^{a+} + ne^- \rightleftharpoons X^{(a-n)+}$, $E_{1/2}$ suele ser cercano a $E°$.

donde $E°$ es el potencial estándar de reducción de la Reacción 18-10, con respecto al E.C.S. Los coeficientes de actividad de las especies oxidada y reducida son γ_{red} y γ_{ox}. Los coeficientes de difusión correspondientes son D_{red} y D_{ox}. En el término logarítmico, el cociente suele ser cercano a la unidad, de forma que este término suele ser pequeño. Por lo tanto, $E_{1/2}$ para una reacción que implica reactivos y productos solubles es generalmente cercano a $E°$ para el par redox correspondiente.

Tabla 18-3
Comprobación de la ecuación 18-12 con diversos metales a 25°C

Ion	$E°$(V)	E_s(V)	C(M)	γ	$E_{1/2}$ [ec. 18-12]	$E_{1/2}$(observado)
Pb^{2+}	−0.372	0.006	0.96	0.72	−0.371	−0.388
Tl^{+}	−0.582	0.003	27.4	8.3	−0.440	−0.459
Cd^{2+}	−0.647	0.051	6.40	1.15	−0.570	−0.578
Zn^{2+}	−1.008	0	4.37	0.74	−0.993	−0.997
Na^{+}	−2.961	0.780	3.52	1.3	−2.14	−2.12
K^{+}	−3.170	1.001	1.69	5.6	−2.11	−2.14

Nota: $E°$ y E_s se dan con respecto al E.C.S.
Fuente: I. M. Kolthoff y J. J. Lingane, *Polarography,* Vol. I (Nueva York: Wiley, 1952), pág. 198.

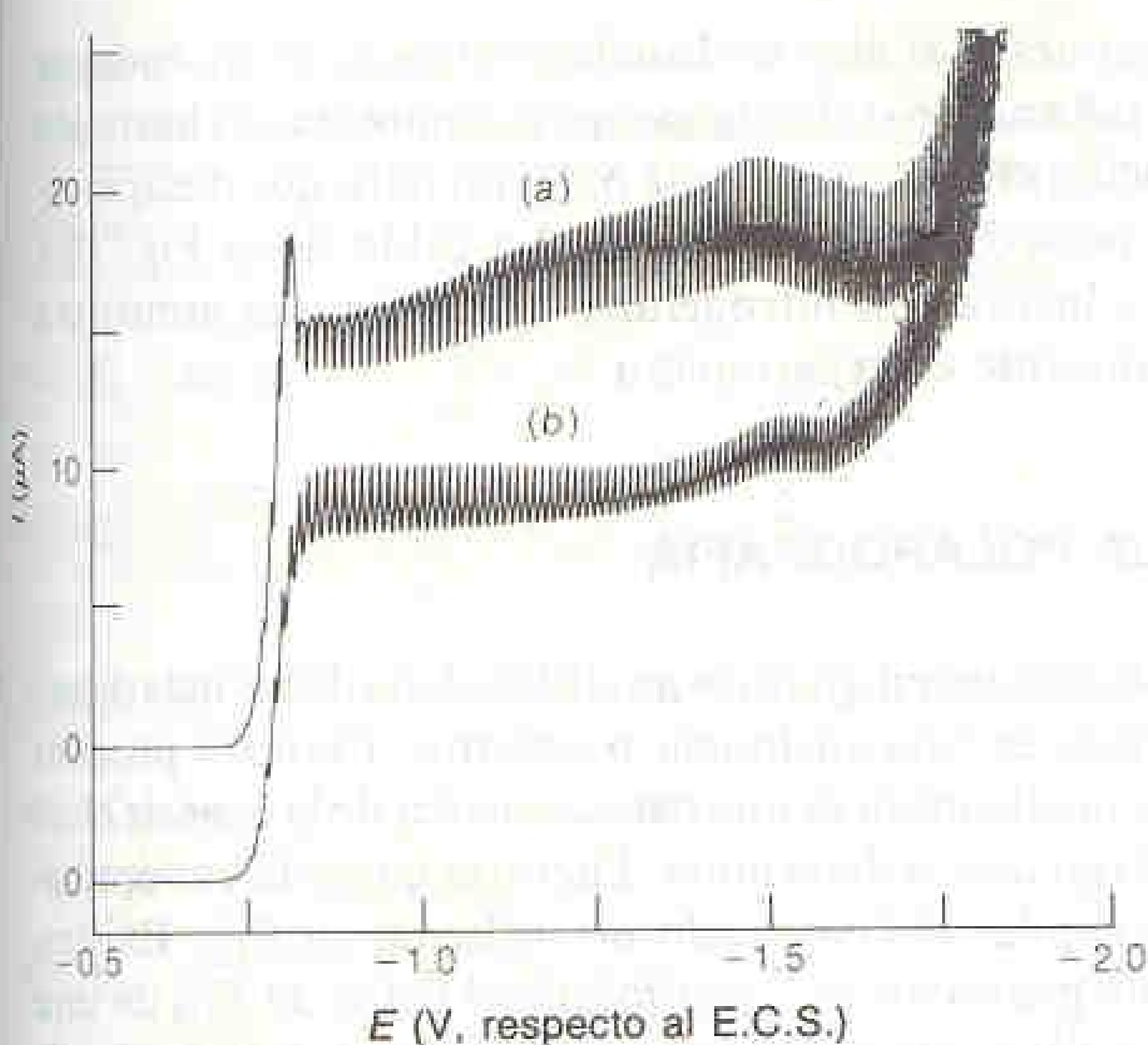


Figura 18-6
Polarogramas de Pb(II) 3 mM y Zn(II) 0.25 mM en NaOH 2 M. (a) En ausencia de supresor. (b) En presencia de Tritón X-100. [L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1965).]

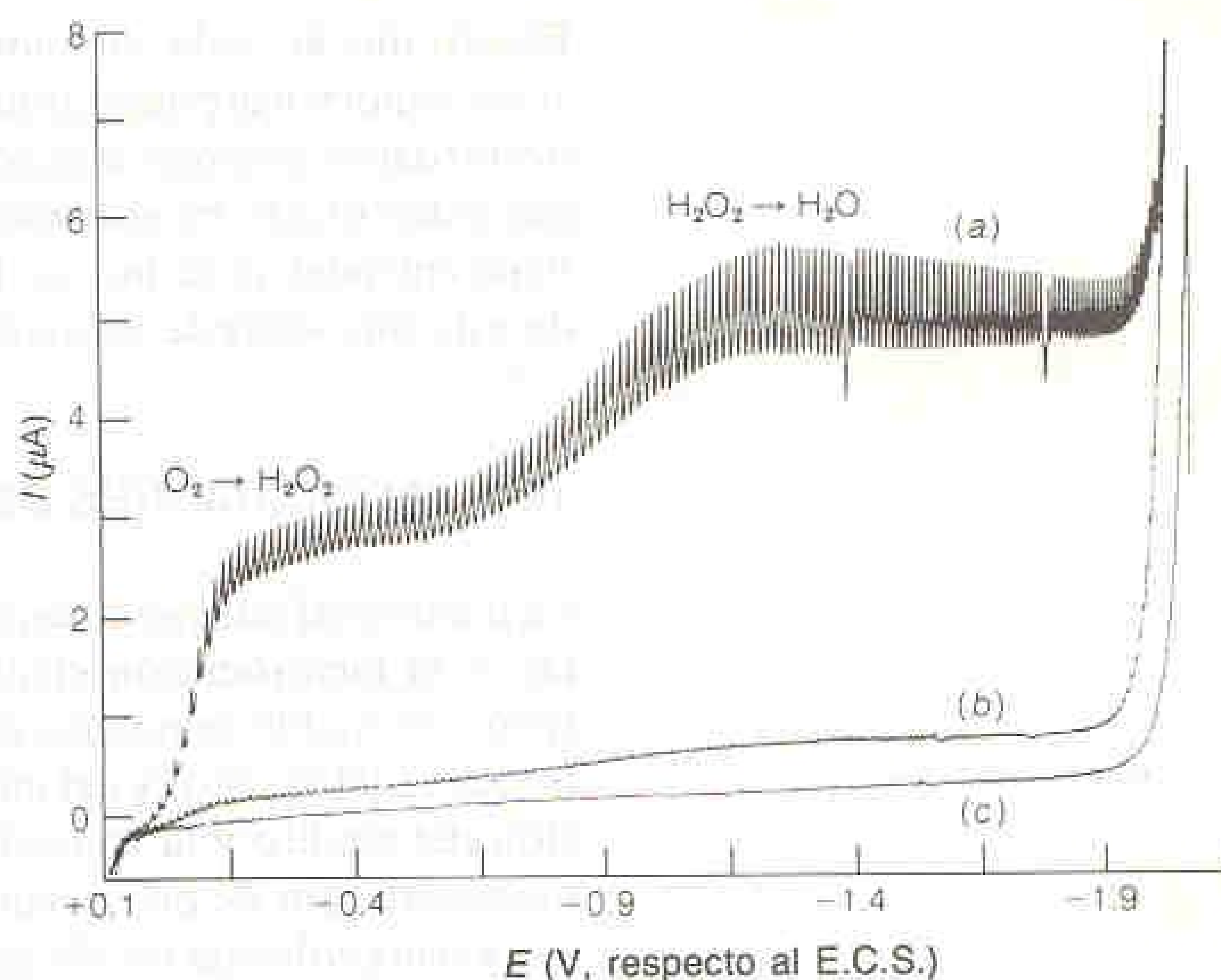


Figura 18-7
Polarograma de KCl 0.1 M. (a) Solución saturada con aire. (b) Después de eliminar el aire. [L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1965).]

Otros Factores que Influyen en la Forma de los Polarogramas

Máximos Polarográficos de Corriente

En la Fig. 18-6 se muestra el polarograma de una mezcla de Pb(II) y Zn(II) en NaOH 2 M. La onda situada cerca de −0.8 V se debe a la reducción de Pb(II), y la onda más pequeña cerca de −1.5 V proviene de la reducción de Zn(II). En la curva a, la corriente rebasa el valor de I_d y luego vuelve a estabilizarse. Estos máximos en la corriente son comunes y se atribuyen a corrientes de convección cerca de la superficie del electrodo. La adición de trazas de ciertos agentes tensoactivos como gelatina, Triton X-100 o rojo de metilo suele eliminar estas anomalías, como lo demuestra la curva b de la Fig. 18-6. Estos agentes se denominan **supresores de máximos**, y es evidente que influyen en el comportamiento convectivo de la solución. Un exceso de supresor distorsiona el polarograma.

Se utilizan sistemáticamente pequeñas cantidades de algunos agentes tensoactivos para suprimir los máximos polarográficos.

Oxígeno

En la Fig. 18-7 se observa que el oxígeno produce dos ondas polarográficas intensas. La primera onda se debe a la reducción hasta H_2O_2, y la segunda corresponde a la reducción hasta H_2O.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E_{1/2} \approx -0.1 \text{ V (respecto al E.C.S.)} \qquad (18\text{-}14)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E_{1/2} \approx -0.9 \text{ V (respecto al E.C.S.)} \qquad (18\text{-}15)$$

Puesto que en toda solución expuesta al aire se disuelve oxígeno, estas ondas se superpondrían al polarograma del analito si el oxígeno no se eliminara. El burbujeo de nitrógeno gaseoso en la solución elimina suficiente oxígeno para que desaparezcan estas ondas en el trabajo polarográfico ordinario. La celda de la Fig. 18-1 tiene entradas para purgar la solución con nitrógeno y mantener una atmósfera de este gas sobre la solución durante el experimento.

18-3 APLICACIONES DE LA POLAROGRAFÍA

La polarografía tiene varias aplicaciones en química analítica. Una de las más directas es la identificación cualitativa de una sustancia problema. Para un proceso redox reversible, el potencial de media onda es una característica de la especie electroactiva (el analito) y del medio en que se determina. Factores como la concentración del analito y la constante capilar del electrodo no influyen en $E_{1/2}$. Existen tablas extensas de potenciales de media onda,† por lo que el valor de $E_{1/2}$ de una sustancia problema puede compararse con valores conocidos para tratar de identificar las especies por polarografía. Para procesos irreversibles, las ondas son más anchas y $E_{1/2}$ no es independiente de la concentración o de las características del capilar. Sin embargo, la variación en el potencial de media onda no es suficientemente grande para impedir el uso de la polarografía en el análisis cualitativo.

Para el análisis cualitativo, el potencial de media onda de una sustancia problema se determina en varios medios complejantes. La comparación con los valores tabulados de potenciales de media onda permite identificar la sustancia problema.

No es posible la identificación inequívoca de una sustancia problema con un solo valor de potencial de media onda. Sin embargo, una vez que se tiene una lista de iones sospechosos, de ordinario puede reducirse aún más la lista de posibilidades modificando el medio. Por ejemplo, es poco probable que dos iones que tienen potenciales de reducción similares en una solución de tartrato 0.1 M también tengan potenciales similares en solución amoniacal. Si una especie experimenta más de un proceso redox, las posiciones de las ondas sucesivas (así como sus alturas relativas) pueden ser altamente diagnósticas.

Oxidaciones y reducciones pueden realizarse a escala útil tanto por electrólisis a potencial controlado como mediante el uso de agentes oxidantes o reductores.

Numerosos grupos funcionales orgánicos producen ondas polarográficas (Tabla 18-4). También en este caso los potenciales de media onda pueden ayudar a diferenciar un posible grupo funcional de otro. Observando la Tabla 18-4 puede surgir la pregunta: "¿Por qué no hacer reacciones redox para la síntesis química mediante electrólisis a potencial controlado?" En efecto, numerosas reacciones pueden realizarse electroquímicamente, y existe abundante bibliografía sobre trabajos con esta técnica.‡

Análisis Cuantitativo

La principal aplicación de la polarografía se encuentra en el análisis cuantitativo. Puesto que la magnitud de la corriente de difusión es proporcional a la concentración del analito, la altura de una onda polarográfica informa sobre la cantidad de analito presente. En las siguientes secciones se describe el uso de *curvas patrón,*

† L. Meites, *Handbook of Analytical Chemestry* (Nueva York: McGraw-Hill, 1963), págs. 5-53 a 5-103.

‡ N. L. Weinberg, comp., *Technique of Electroorganic Synthesis* (Nueva York: Wiley, 1974); J. Chang, R. F. Large y G. Popp, en A. Weissberger y B. W. Rossiter, comps., *Physical Methods of Chemistry*, Vol. I, Parte IIB (Nueva York: Wiley, 1971); Z. Nagy, *Electrochemical Synthesis of Inorganic Compounds: A Bibliography* (Nueva York, Plenum Press, 1985); y J. H. Wagenknecht, *J. Chem. Ed.*, **60**, 271 (1983).

Tabla 18-4
Comportamiento polarográfico de algunos grupos funcionales

Grupo	Reacción
C–C	$RO_2C\text{–}C_6H_4\text{–}CN + H^+ + 2e^- \longrightarrow RO_2C\text{–}C_6H_4\text{–}H + CN^-$
C=C	$C_6H_5\text{–}CH{=}CH_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5\text{–}CH_2CH_3$
C≡C	$C_6H_5\text{–}C{\equiv}C\text{–}CHO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5\text{–}CH\text{–}CH\text{–}CHO$
C–X	$RCH_2Br + H^+ + e^- \rightarrow RCH_3 + Br^-$
C=O	$C_6H_5\text{–}C({=}O)R + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5\text{–}CH(OH)R$
C–N	$RC({=}O)CH_2NR_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow RC({=}O)CH_3 + HNR_2$
C=N	$C_6H_5\text{–}CH{=}CH\text{–}C({=}NH)R + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5\text{–}CH{=}CH\text{–}CHRNH_2$
C≡N	$RC({=}O)\text{–}C_6H_4\text{–}CN + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow RC({=}O)\text{–}C_6H_4\text{–}CH_2NH_2$
N=N	$C_6H_5\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_5 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5\text{–}NH\text{–}NH\text{–}C_6H_5$
N=O	$R\text{–}NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RNHOH$
NO_2	$RNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow RNHOH + H_2O$
O–O	$ROOR + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2ROH$
S–S	$RSSR + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2RSH$
S=O	$R_2S{=}O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow R_2S + H_2O$

adiciones de patrón y *patrones internos* para el análisis cuantitativo. Estos métodos son totalmente generales y de ningún modo se restringen a la polarografía; pueden utilizarse conjuntamente con cualquier técnica cuantitativa como potenciometría, espectrofotometría o cromatografía.

Curvas Patrón

El método de análisis cuantitativo más seguro (aunque también más tedioso) consiste en preparar una serie de soluciones con concentraciones conocidas del analito en una matriz de la misma composición que la solución problema. Se registra un polarograma de cada solución y se grafica la corriente de difusión contra la concentración del analito. Finalmente se registra el polarograma de la solución problema en las mismas condiciones experimentales. La concentración del analito se determina a partir del valor medido de la corriente de difusión del problema y de la **curva de calibración**. En la Fig. 18-8 se muestra un ejemplo de la relación lineal entre la corriente de difusión y la concentración.

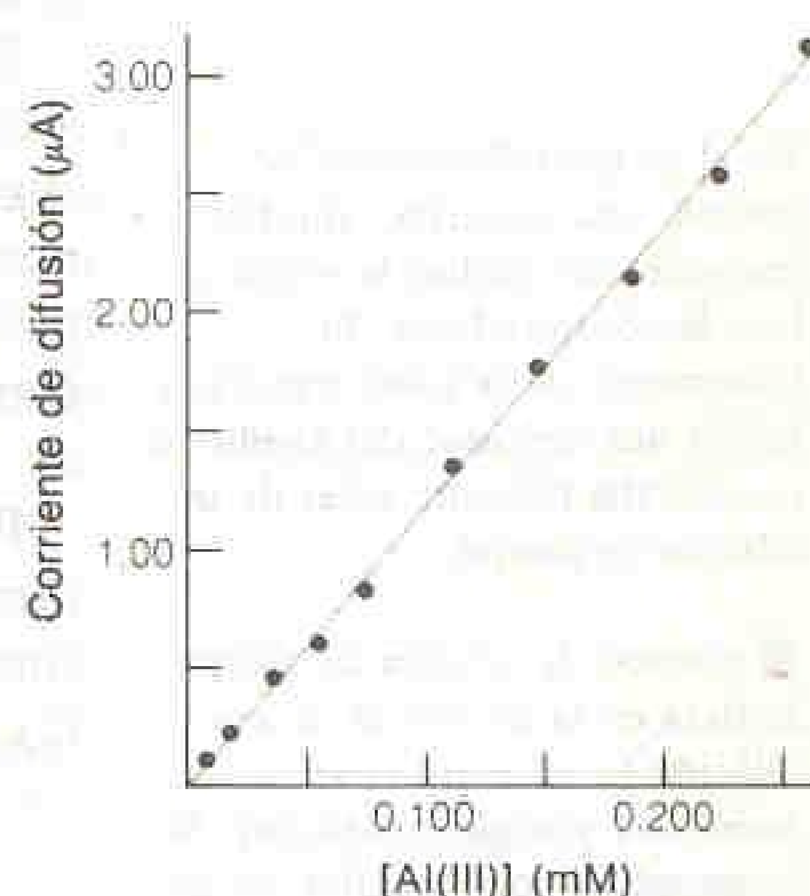


Figura 18-8
Curva patrón para el análisis polarográfico de al(III) en acetato de sodio 0.2 M a pH 4.7 con violeta de pentacromo SW 0.6 mM como supresor de máximos. La I_d se corrige para considerar la corriente residual y la corriente de difusión creada por la reacción del supresor de máximos. [Datos de H. H. Willard y J. A. Dean, *Anal. Chem.*, **22**, 1264 (1950).]

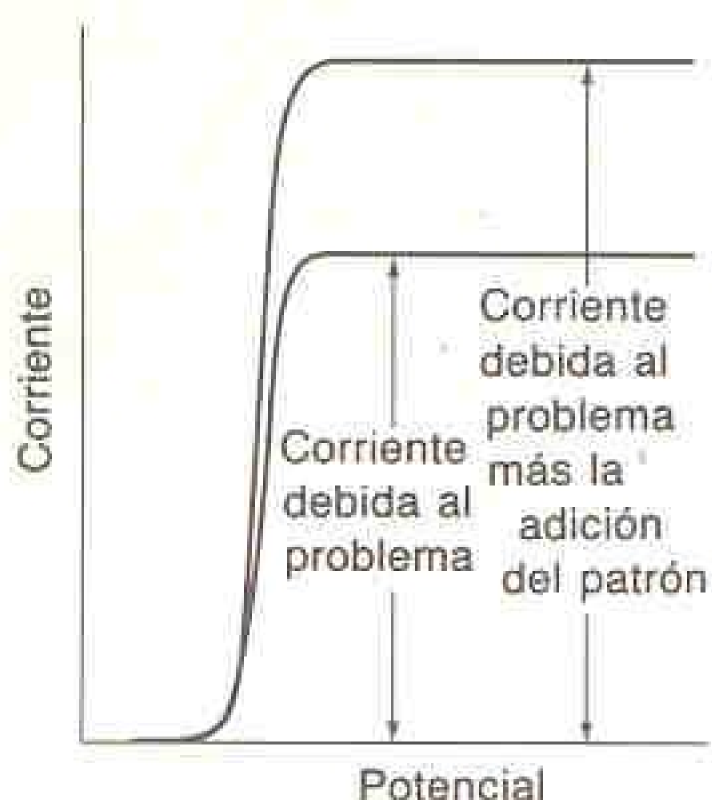


Figura 18-9
Efecto de la adición de patrón. El aumento en la señal (corriente) cuando se añade el patrón indica cuánta solución problema había inicialmente.

EJEMPLO: Uso de una Curva de Calibración

Supóngase que 5.00 mL de una muestra problema de Al(III) se colocan en un matraz volumétrico que contiene 25.00 mL de acetato de sodio 0.8 M (pH 4.7) y violeta pentacromo SW (un supresor de máximos) 2.4 mM. Después de diluir a 100 mL, una alícuota de la solución se analiza por polarografía. La altura de la onda polarográfica es de 1.53 μA, y la corriente residual —medida al mismo valor de potencial con una solución similar que no contiene Al(III)— es de 0.12 μA. Hallar la concentración de Al(III) en la solución problema.

La corriente de difusión corregida es $1.53 - 0.12 = 1.41$ μA. En la Fig. 18-8, esta corriente corresponde a [Al(III)] = 0.126 mM. Puesto que para el análisis el factor de dilución de la solución problema es de 20.0 (de 5.00 mL a 100 mL), se tiene que la concentración original de la solución problema es (20.0)(0.126) = 2.46 mM.

Método de Adición de Patrón

El **método de adición de patrón** es particularmente útil cuando no se conoce la composición de la matriz de la muestra o cuando es difícil reproducirla en soluciones patrón sintéticas. Este método es más rápido pero generalmente no es tan fiable como el método en el que se emplea una curva de calibración.

Primero se registra el polarograma de la solución problema. Después se añade a la muestra una solución que contiene una cantidad conocida del analito. *Si se supone que la respuesta es lineal*, el incremento en la corriente de difusión de esta nueva solución (Fig. 18-9) puede utilizarse para estimar la cantidad de sustancia problema en la solución de partida. Para mayor exactitud, se efectúan varias adiciones de patrón. En la Secc. 21-4 se describe la forma de utilizar los resultados de una serie de adiciones de patrón.

Para ver cómo es afectada la altura de onda por la adición de patrón, se considerará una primera muestra que sólo contiene la sustancia problema en el electrólito soporte. La corriente de difusión del problema es proporcional a su concentración, C_x:

$$I_d(\text{problema}) = kC_x \tag{18-16}$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Sea C_s la concentración de la solución patrón. Cuando V_s mL de la solución patrón se agregan a V_x mL del problema, la corriente de difusión es la suma de las corrientes originadas por el problema y el patrón.

$$I_d(\text{problema} + \text{patrón}) = kC_x\left(\frac{V_x}{V_x + V_s}\right) + kC_s\left(\frac{V_s}{V_x + V_s}\right) \tag{18-17}$$

donde las cantidades entre paréntesis son los factores de dilución. Dividiendo el lado izquierdo de la ecuación 18-17 entre I_d(problema) y el lado derecho entre kC_x, es posible reagrupar y despejar C_x:

$$C_x = \frac{C_s V_s}{R(V_x + V_s) - V_x} \tag{18-18}$$

donde R es el cociente I_d(problema + patrón)/I_d(problema). Todas las cantidades del lado derecho de la ecuación 18-18 se conocen, por lo que puede calcularse C_x. El método de adición de patrón es más exacto cuando la altura de la onda de la solución combinada es aproximadamente el doble de la altura de la onda para la solución problema sola.

En el método de *adición de patrón*, una pequeña cantidad conocida del analito se añade a la solución problema. El incremento de la señal registrada indica qué cantidad del analito se encontraba presente antes de la adición de patrón.

El método de adición de patrón se basa en la existencia de una relación lineal entre la señal registrada y la concentración. Si la respuesta polarográfica no es proporcional a la concentración del analito en el intervalo completo de concentraciones empleadas, se cometerá un error en el resultado de la concentración del problema. Es imposible detectar esto con una sola adición de patrón, pero varias adiciones *pueden* indicar que una relación no es lineal.

Para aplicar el método de adición de patrón a cualquier otra técnica, se sustituye la razón de las señales medidas (como absorbancia o altura de picos cromatográficos) por el cociente I_d(problema + patrón)/I_d(problema).

EJEMPLO: Cálculos para la Adición de Patrón

En un análisis polarográfico, una muestra de 25.0 mL de Ni^{2+} produce una altura de onda de 2.36 μA (descontada la corriente residual). Al agregar 0.500 mL de una solución que contiene Ni^{2+} 28.7 mM, la altura de onda aumenta hasta 3.79 μA. Hallar la concentración de Ni^{2+} en la solución problema.

Empleando la ecuación 18-18, es posible escribir

$$C_x = \frac{(28.7 \text{ mM})(0.500 \text{ mL})}{\left(\frac{3.79\ \mu\text{A}}{2.36\ \mu\text{A}}\right)(25.0 + 0.500 \text{ mL}) - 25.0 \text{ mL}} = 0.900 \text{ mM}$$

Un *patrón interno* es una cantidad conocida de un segundo compuesto agregado al analito. El cociente de las señales producidas por el patrón interno y por el problema se compara con el cociente de las señales obtenidas con una solución en la que ambas concentraciones se conocen.

Uso de un Patrón Interno

El uso de un **patrón interno** se basa en el hecho de que, en un medio dado, el cociente de las corrientes de difusión de dos especies distintas es proporcional a su cociente de concentraciones. Los potenciales de media onda de las dos especies deben estar suficientemente separados ($\gtrsim 0.2$ V), de manera que la corriente límite de la primera pueda medirse antes de que se inicie la segunda onda.

Para utilizar este método debe registrarse un polarograma de una mezcla conocida del analito (por ejemplo Tl^+) y el patrón interno (por ejemplo Cd^{2+}) (Fig. 18-10). Este polarograma establece la respuesta relativa a las dos especies. La solución problema (que contiene una concentración desconocida de Tl^+) se mezcla entonces con una cantidad conocida del patrón interno (Cd^{2+}), y el polarograma se registra de nuevo. La comparación de los cocientes de las corrientes de difusión en los dos experimentos permite conocer la concentración del problema.

EJEMPLO: Uso de un Patrón Interno

El cloroformo y el plaguicida DDT presentan los siguientes potenciales de media onda en un medio constituido por $(CH_3)_4NBr$ 0.05 M en una mezcla dioxano/agua 3:1 (vol/vol):

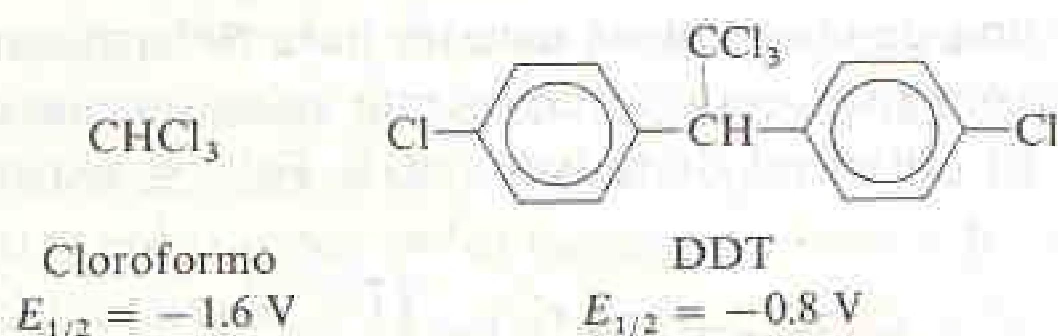


Figura 18-10
Uso de un patrón interno. El tamaño relativo de las dos señales indica cuánta solución problema está presente.

Supóngase que el polarograma de una mezcla que contiene cloroformo 0.500 mM y DDT 0.800 mM presenta las siguientes alturas de onda relativas:

$$\frac{\text{Altura de onda del CHCl}_3}{\text{Altura de onda del DDT}} = 1.53 \quad \text{cuando} \quad \frac{[\text{CHCl}_3]}{[\text{DDT}]} = \frac{0.500 \text{ mM}}{0.800 \text{ mM}} = 0.625$$

A fin de usar el cloroformo como *patrón interno* para la determinación del DDT, se añade una concentración conocida de cloroformo a una solución problema de DDT. Supóngase que cuando la concentración del patrón interno es 0.462 mM, las alturas relativas son

$$\frac{\text{Altura de onda del CHCl}_3}{\text{Altura de onda del DDT}} = 1.11 \quad \text{cuando} \quad \frac{[\text{CHCl}_3]}{[\text{DDT}]} = \frac{0.462 \text{ mM}}{\text{problema}} = x$$

Hallar la concentración del DDT en el problema.

Para hacerlo, se puede establecer un cociente. Sea x el cociente $[CHCl_3]/[DDT]$ en la mezcla constituida por el problema y el patrón interno. Cuando las alturas de onda relativas dan un cociente de 1.53, las concentraciones lo dan de 0.625. Cuando el cociente de las alturas relativas es de 1.11, el de las concentraciones relativas, x, está dado por

$$\frac{\text{Concentraciones relativas en el problema}}{\text{Concentracioness relativas conocidas}} = \frac{\text{alturas de ondas relativas en el problema}}{\text{alturas de onda relativas conocidas}}$$

$$\frac{x}{0.625} = \frac{1.11}{1.53} \quad \Rightarrow \quad x = 0.453 = \frac{[CHCl_3]}{[DDT]}$$

Sustituyendo $[CHCl_3] = 0.462$ mM, se obtiene

$$[DDT] = \frac{[CHCl_3]}{x} = \frac{0.462}{0.453} = 1.02 \text{ mM}$$

En la bibliografía antigua, un patrón interno para polarografía se denominaba "ion piloto".

Los patrones internos son de gran utilidad cuando no es posible evitar la pérdida de una parte de la muestra durante el procedimiento experimental de tratamiento de la muestra. Supongamos que se añade a un problema una cantidad conocida de un patrón interno. En el transcurso de varias de las operaciones subsecuentes, una parte importante de la muestra puede perderse o diluirse. Sin embargo, durante los tratamientos la *razón* de las concentraciones de patrón interno y problema permanece constante. La determinación realizada después de varias operaciones dará la relación correcta entre el problema y el patrón, independientemente de que una parte se haya perdido o no. Como en el caso del método de adición de patrón, el uso de un patrón interno presupone una respuesta lineal tanto del analito como del patrón en todo el intervalo de concentraciones explorado.

Estudio Polarográfico del Equilibrio Químico

La polarografía es una de las técnicas usuales para determinar las constantes de equilibrio. Para ver por qué, consideremos una solución que contiene Fe^{3+} 1.00 mM y Fe^{2+} 1 mM. El potencial de reducción de Fe^{3+} se expresa como

Cualquier equilibrio que afecte la concentración de Fe^{3+} o la de Fe^{2+} influirá en el potencial de la solución.

$$E = 0.771 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0.770 \qquad (18\text{-}19)$$

donde 0.771 V es el potencial estándar de reducción de Fe^{3+}. Supongamos que se añade a la solución un ligando que sólo forma enlaces con Fe^{3+}. El potencial que se requiere para reducir el Fe^{3+} ya no seguirá siendo 0.770 V, puesto que el cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ ya no es igual a 1.00. Como el ligando reduce la concentración de Fe^{3+}, E se volverá más negativo. La reducción de Fe^{3+} será más difícil después de añadir el ligando que en su ausencia.

Es posible predecir el cambio en el potencial de reducción si se conoce la constante de estabilidad del complejo metal-ligando. Por el contrario, la medición del potencial de reducción indica la magnitud de la constante de estabilidad. En polarografía, el potencial de media onda se relaciona con el potencial de reducción del analito, y por lo tanto dependerá de cualquier equilibrio en el que participe este último.

Como ejemplo, consideremos la reducción de un ion complejo para formar una amalgama y el ligando libre:

$$ML_p^{n-pb} + ne^- + Hg \rightleftharpoons M(\text{en Hg}) + pL^{-b} \qquad (18\text{-}20)$$

donde M = metal

L = ligando

n = carga del metal libre

b = carga del ligando libre

p = coeficiente estequiométrico

Para este tipo de reacción, puede demostrarse que $E_{1/2}$ está dado por

$$E_{1/2} = E_{1/2}(\text{para } M^{n+} \text{ libre}) - \frac{0.059\ 16}{n} \log \beta_p - \frac{0.059\ 16p}{n} \log [L^{-b}] \qquad (18\text{-}21)$$

donde β_p es la constante de equilibrio para la reacción $M^{n+} + pL^{-b} \rightleftharpoons ML_p^{n-pb}$. El valor de $E_{1/2}$ (para M^{n+} libre) se refiere a $E_{1/2}$ en un medio no complejante. Una gráfica de $E_{1/2}$ en función de log $[L^{-b}]$ debe tener pendiente $-0.059\ 16\ p/n$ y ordenada al origen $[E_{1/2}$ (para M^{n+} libre) $- (0.059\ 16/n) \log \beta_p]$.

Para la Reacción 18-20, una gráfica de $E_{1/2}$ en función de log$[L^{-b}]$ dará los valores de p y la constante de equilibrio.

18-4 POLAROGRAFÍA DE PULSOS

La **polarografía clásica** o **polarografía de corriente directa** considerada hasta ahora ha sido superada por nuevas técnicas perfeccionadas. Sin embargo, lo que aquí se ha expuesto no ha sido en vano, ya que es necesario entender la polarografía clásica antes de estudiar los adelantos logrados. En los casos favorables, el límite de detección de la polarografía clásica se sitúa alrededor de 10^{-5} M, y su capacidad de resolución es tal que permite distinguir especies cuyos potenciales de media onda difieren en $\gtrsim 0.2$ V. La **polarografía diferencial de pulsos** es ahora el método polarográfico de uso sistemático, pero es probable que sea reemplazada por la **polarografía de onda cuadrada**. El límite de detección de estas técnicas se sitúa cerca de 10^{-7} M, y la resolución es de alrededor de 0.05 V. La disposición de los electrodos y la muestra es la misma en los métodos clásico y de pulsos; la diferencia estriba en la electrónica usada.

Polarografía Diferencial de Pulsos

En la polarografía clásica, el potencial aplicado al electrodo de trabajo aumenta linealmente con el tiempo, como se muestra en la Fig. 18-11a. La corriente se registra continuamente, y se obtiene un polarograma como el de la Fig. 18-2. La forma de la gráfica de la Fig. 18-11a se llama **rampa lineal de potencial**. En la polarografía diferencial de pulsos, pequeños pulsos de potencial se superponen a la rampa lineal de potencial como se muestra en la Fig. 18-11b. La altura de un pulso se denomina **amplitud de modulación**. Cada pulso, con magnitud de 5 a 100 mV, se aplica durante los últimos 60 ms de vida de cada gota de mercurio. A continuación, las gotas se desprenden por efecto mecánico. La corriente no se mide continuamente, sino una vez antes de aplicar el pulso y de nuevo durante los últimos 17 ms del pulso.

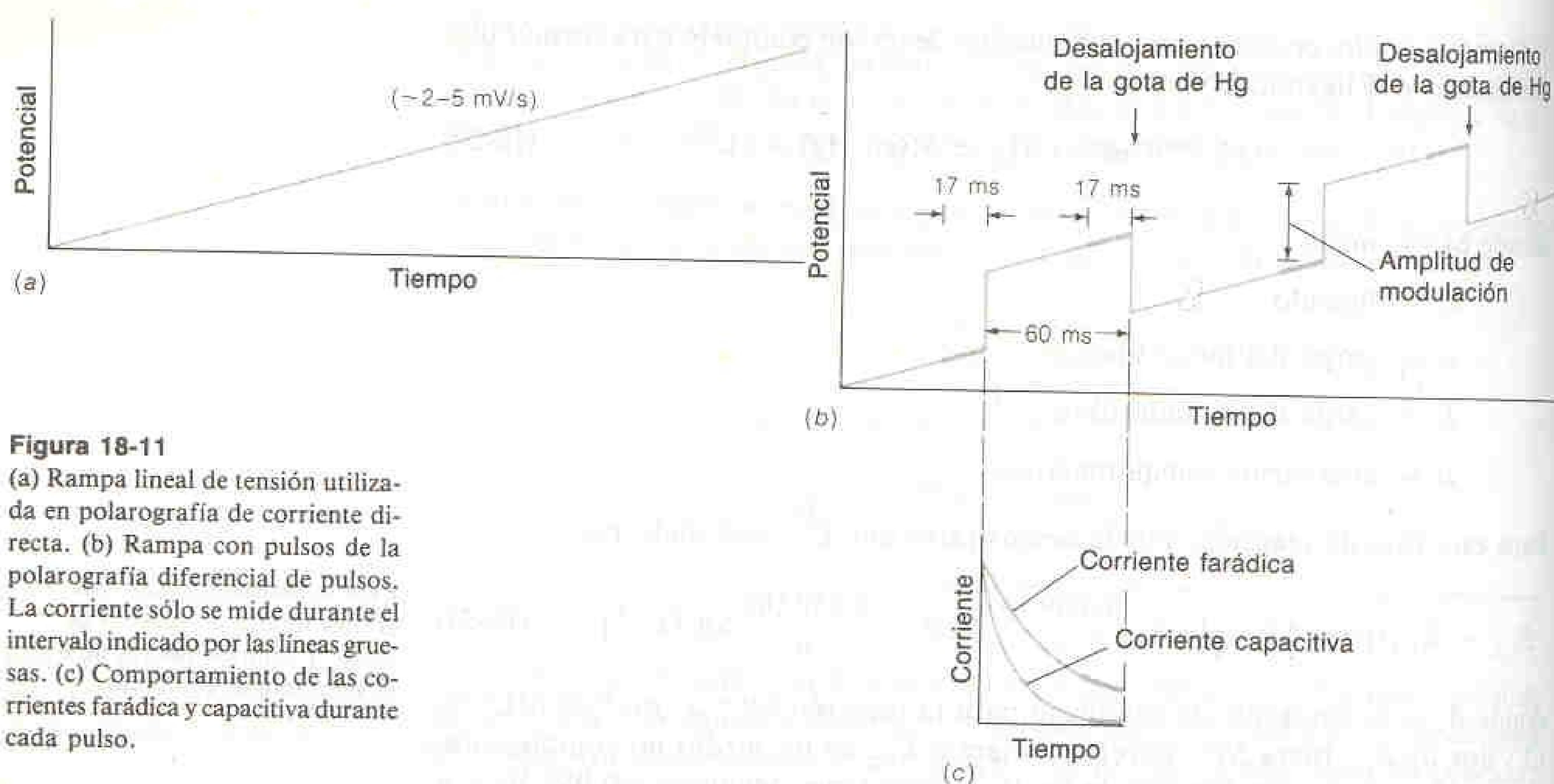


Figura 18-11
(a) Rampa lineal de tensión utilizada en polarografía de corriente directa. (b) Rampa con pulsos de la polarografía diferencial de pulsos. La corriente sólo se mide durante el intervalo indicado por las líneas gruesas. (c) Comportamiento de las corrientes farádica y capacitiva durante cada pulso.

La polarografía diferencial de pulsos produce una curva muy cercana a la derivada de un polarograma de corriente directa.

El polarógrafo sustrae la primera corriente de la segunda y grafica esta diferencia en función del potencial aplicado. El polarograma diferencial de pulsos que se obtiene es aproximadamente la *derivada* de un polarograma clásico, como se muestra en la Fig. 18-12.

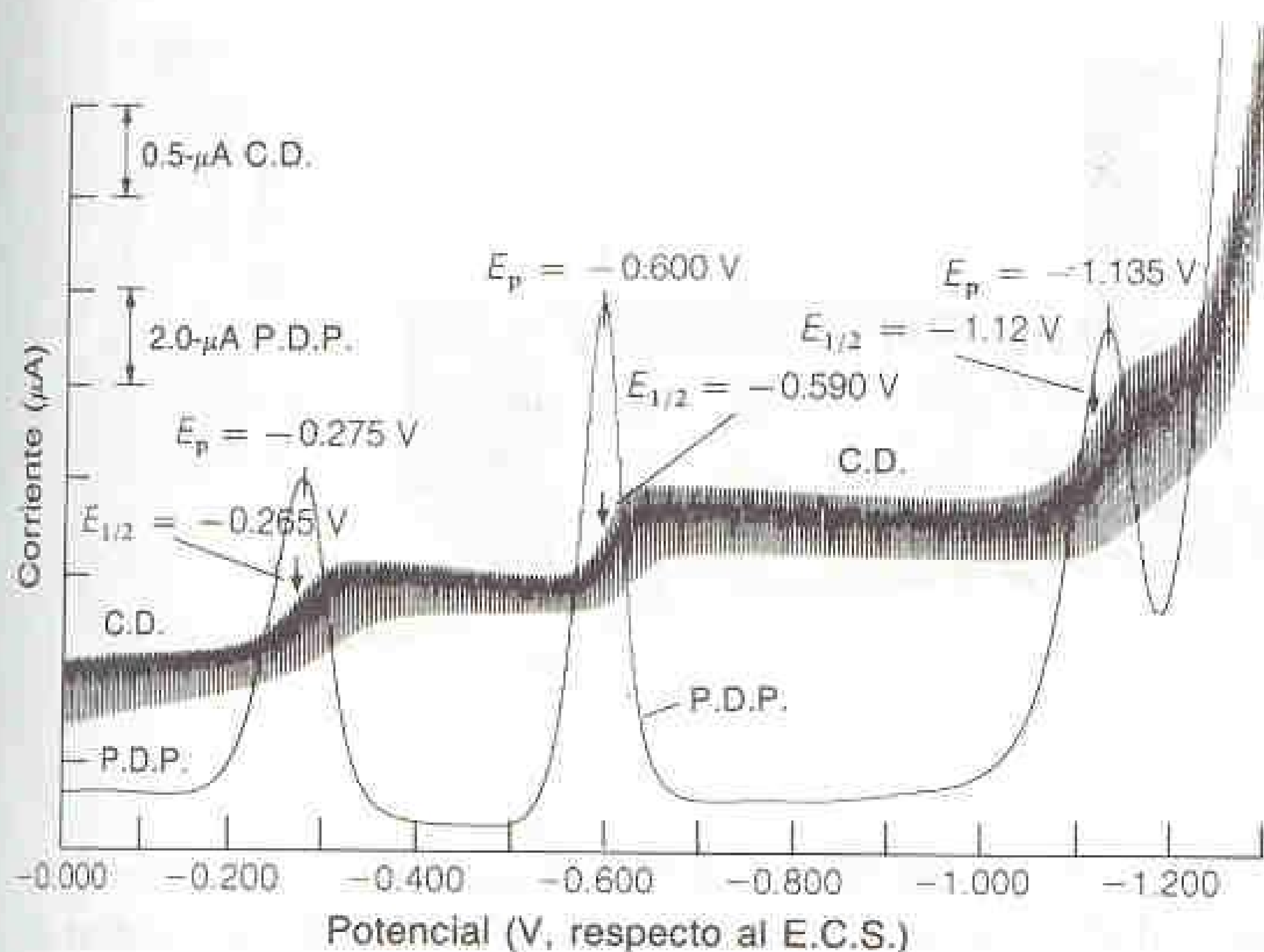
Para entender por qué se obtiene una curva derivada, consideremos la onda polarográfica idealizada de la Fig. 18-13. Periódicamente, el polarógrafo incrementa el potencial y mide el aumento de corriente que se produce. Al potencial V_1 de la Fig. 18-13, el incremento de la corriente (ΔI_1) es bastante pequeño. Al potencial V_2 el incremento ΔI_2 es mayor, y al potencial V_3, ΔI_3 es aún mayor. Al graficar ΔI en función de V, el polarógrafo diferencial de pulsos produce una curva que es casi la derivada del polarograma clásico.

En la Fig. 18-14 se muestra el efecto de incrementar la amplitud de modulación en el análisis de una mezcla de Fe(III) y Mn(II). A medida que la amplitud de modulación aumenta también lo hace la señal, pero la resolución (separación de picos contiguos) disminuye. Cuando la amplitud de la modulación se hace demasiado grande, el polarograma diferencial de pulsos deja de tener la forma de una curva derivada.

La *corriente farádica* (o faradaica) se debe a las reacciones redox. La *corriente capacitiva* se debe al proceso de carga de la gota de Hg.

La corriente capacitiva decae exponencialmente en función del tiempo, mientras que la corriente farádica decrece como $1/\sqrt{\text{tiempo}}$. El decaimiento exponencial es más rápido.

La mayor sensibilidad de la polarografía de pulsos comparada con la polarografía clásica o de corriente directa se debe principalmente a un incremento de la *corriente farádica* (o faradaica) y a una disminución de la *corriente capacitiva*. Considérese la muestra de solución cuando el potencial catódico es −0.200 V. La concentración de especie electroactiva en la superficie del electrodo es aquella compatible con este potencial de −0.200 V. De repente, se aplica un pulso y el potencial cambia a −0.250 V. Si el potencial se hubiera cambiado *lentamente* desde −0.200 hasta −0.250 V, la concentración de analito en la vecindad de la superficie del electrodo habría disminuido. Por el contrario, cuando se aplica el pulso, la concentración del analito es mayor que la esperada para 0.200 V. En el instante en que se aplica cada pulso, se produce una afluencia de especie electroactiva hacia el electrodo de trabajo. La corriente farádica aumenta de manera repentina cuando



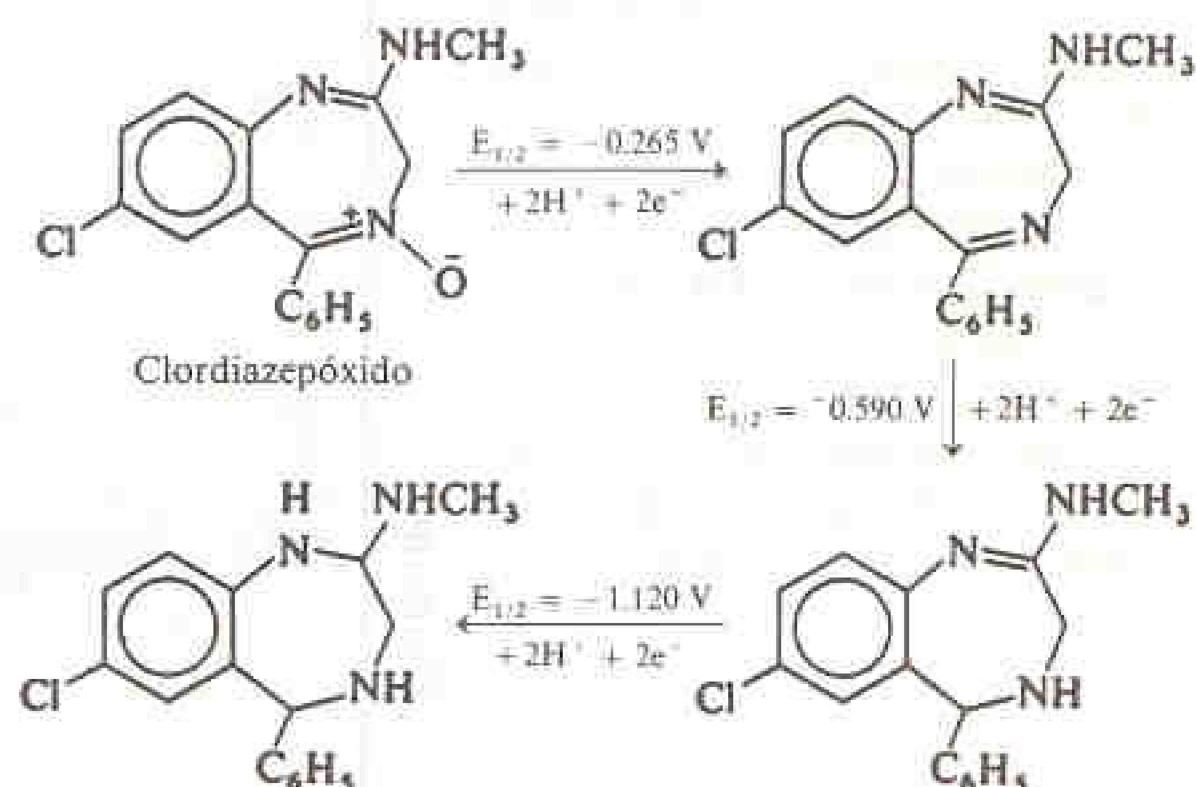


Figura 18-12
Comparación entre la polarografía de corriente directa (C.D.) y la polarografía diferencial de pulsos (P.D.P.) para el clordiazepóxido (Librium) 1.2×10^{-4}M en 3 mL de H_2SO_4 0.05 M. Amplitud de modulación = 50 mV. Obsérvese la diferencia de escala de la corriente para cada curva. [M. R. Hackman, M. A. Brooks, J. A. F. de Silva y T. S. Ma, *Anal. Chem.*, **46**, 1075 (1974).] Se considera que las reacciones electroquímicas causantes de cada onda son las que se presentan a la derecha [E. Jacobsen y T. V. Jacobsen, *Anal. Chim. Acta,* **55**, 293 (1971).]

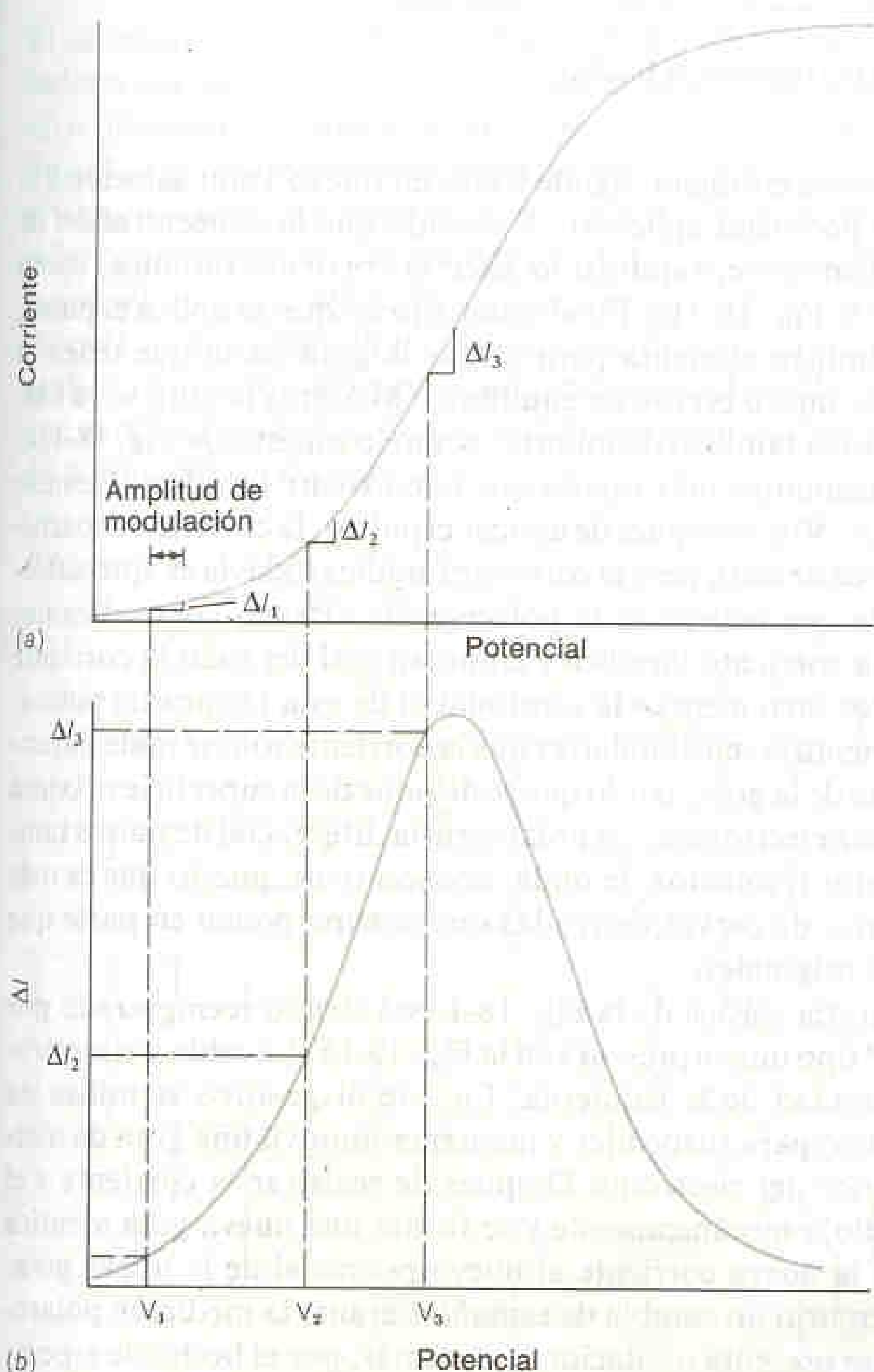


Figura 18-13
Ilustración que muestra por qué el polarograma diferencial de pulsos (b) es prácticamente la derivada de un polarograma de corriente directa (a).

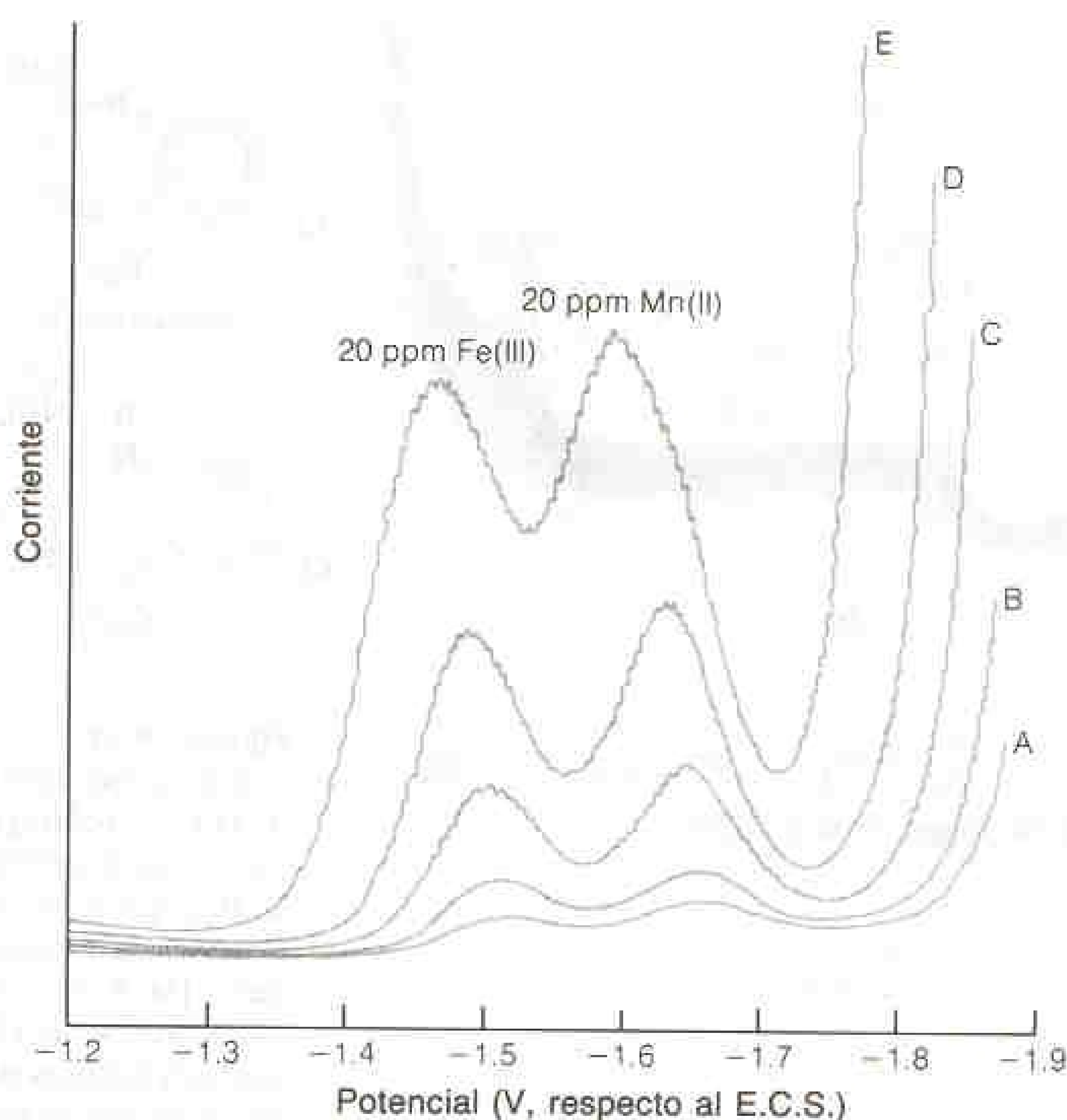


Figura 18-14
Efecto de la amplitud de modulación sobre la altura del pico y sobre la resolución en polarografía diferencial de pulsos. Amplitud de modulación: A = 5 mV, B = 10 mV, C = 25 mV, D = 50 mV, E = 100 mV. [Cortesía de Princeton Applied Research Corp., Nota de Aplicaciones 151.]

La corriente capacitiva decae exponencialmente en función del tiempo, mientras que la corriente farádica decrece como $1/\sqrt{\text{tiempo}}$. El decaimiento exponencial es más rápido.

la especie reacciona, y su concentración tiende hacia un nuevo valor estacionario congruente con el nuevo potencial aplicado. A medida que la concentración de la especie electroactiva disminuye, también lo hace la corriente farádica, como lo muestra el esquema de la Fig. 18-11c. En el momento en que se aplica el pulso, la corriente capacitiva también aumenta para cargar la gota hasta que tenga la carga correspondiente a su nuevo estado de equilibrio. Mientras la gota se va cargando, la corriente capacitiva también disminuye, como lo muestra la Fig. 18-11c. La corriente capacitiva disminuye más rápido que la corriente farádica. Cuando se mide la corriente total (~ 40 ms después de aplicar el pulso), la corriente capacitiva ha disminuido hasta cerca de cero, pero la corriente farádica todavía es apreciable.

La polarografía diferencial de pulsos tiene mayor sensibilidad y mejor resolución que la polarografía de corriente directa.

En comparación con lo que ocurre en la polarografía clásica, las mediciones con pulsos incrementan la corriente farádica y eliminan casi del todo la corriente capacitiva. Los dos efectos incrementan la sensibilidad de esta técnica de pulsos. Otra razón por la que aumenta la sensibilidad es que la corriente sólo se mide durante los últimos 17 ms de vida de la gota, por lo que se dispone de la superficie máxima de ésta para la transferencia electrónica. La polarografía diferencial de pulsos también proporciona una mejor resolución de ondas consecutivas, puesto que es más fácil distinguir los máximos de curvas derivadas que se superponen en parte que las ondas polarográficas originales.

El montaje de polarografía clásica de la Fig. 18-1 está siendo reemplazado por equipo más elaborado del tipo que se presenta en la Fig. 18-15. La celda y el electrodo se encuentran en la unidad de la izquierda. En este dispositivo se utiliza un mecanismo electromecánico para suspender y mantener inmóvil una gota de mercurio en el extremo inferior del electrodo. Después de registrar la corriente y el potencial, la gota se desaloja mecánicamente y se forma una nueva gota idéntica a la anterior. Se registra la nueva corriente al nuevo potencial de la nueva gota. Puesto que la gota de mercurio no cambia de tamaño durante la medición polarográfica, el polarograma no presenta oscilaciones. Además, por el hecho de esperar

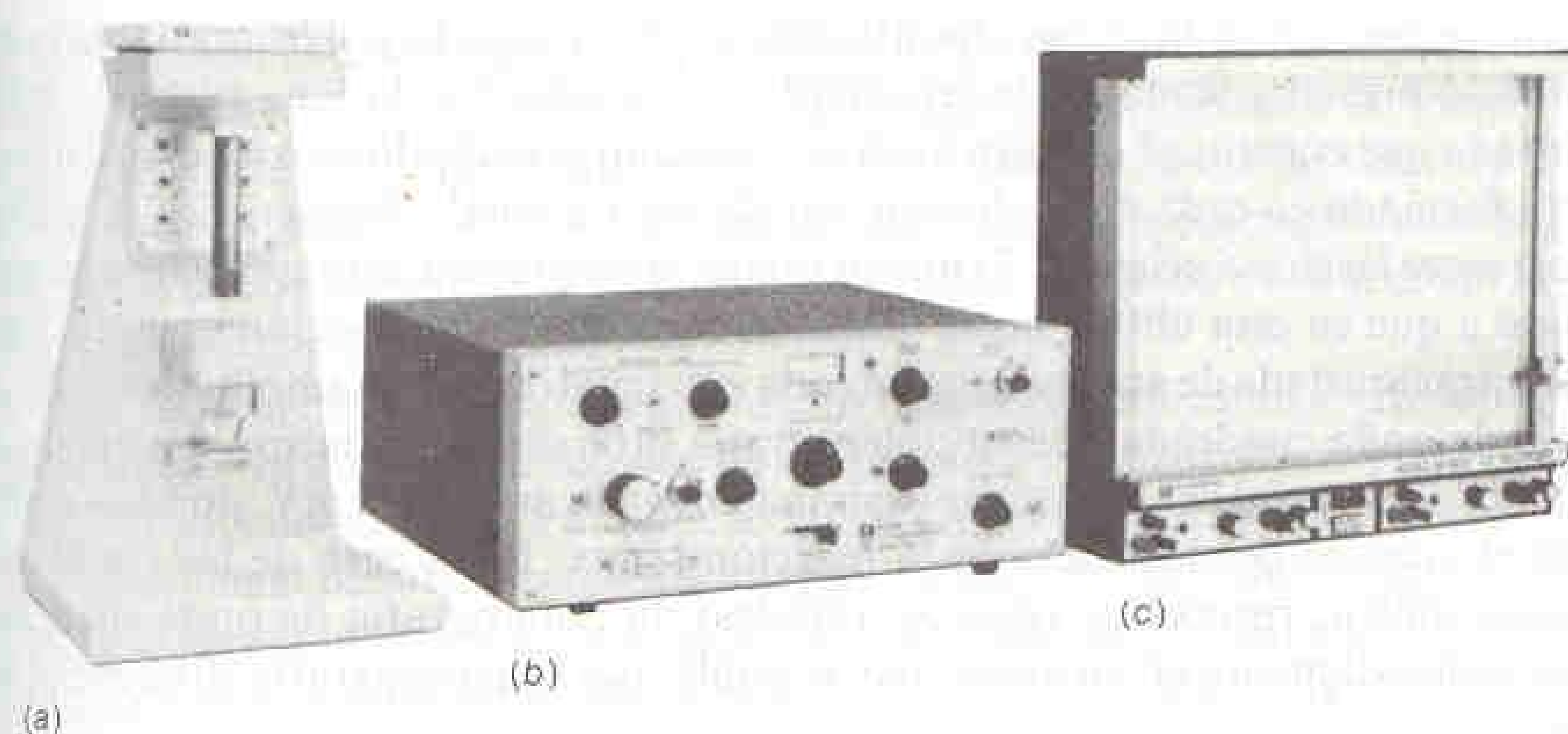


Figura 18-15
Equipo moderno de polarografía. (a) Esta unidad incluye el electrodo de gota de mercurio y la celda polarográfica. (b) El analizador permite realizar experimentos de polarografía de corriente directa y de pulsos. (c) Los resultados de los experimentos se presentan en un registrador X-Y. [Cortesía de EG&G Princeton Applied Research Corp., Princeton, N.J.]

un tiempo corto después de la formación de cada nueva gota, la corriente capacitiva se reduce casi a cero (Fig. 18-11c), y la relación señal/ruido se incrementa.

Polarografía de Onda Cuadrada

El advenimiento de la instrumentación electroquímica controlada por microprocesadores permite a los químicos generar señales de cualquier forma deseada que no se obtenían fácilmente en otro tiempo. La señal de *polarografía de onda cuadrada* de la Fig. 18-16 presenta ventajas que pueden llevar a sustituir la polarografía diferencial de pulsos como forma estándar de polarografía. En la Fig. 18-16, la señal consiste en una onda cuadrada superpuesta a una variación escalonada del potencial. La corriente se registra durante tiempos cortos en el máximo y el mínimo de cada onda cuadrada (regiones 1 y 2 de la figura), y la diferencia ($I_1 - I_2$) se grafica en función del potencial escalonado. El polarograma de onda cuadrada que se obtiene presenta un pico simétrico similar al de la polarografía diferencial de pulsos (Fig. 18-13b).

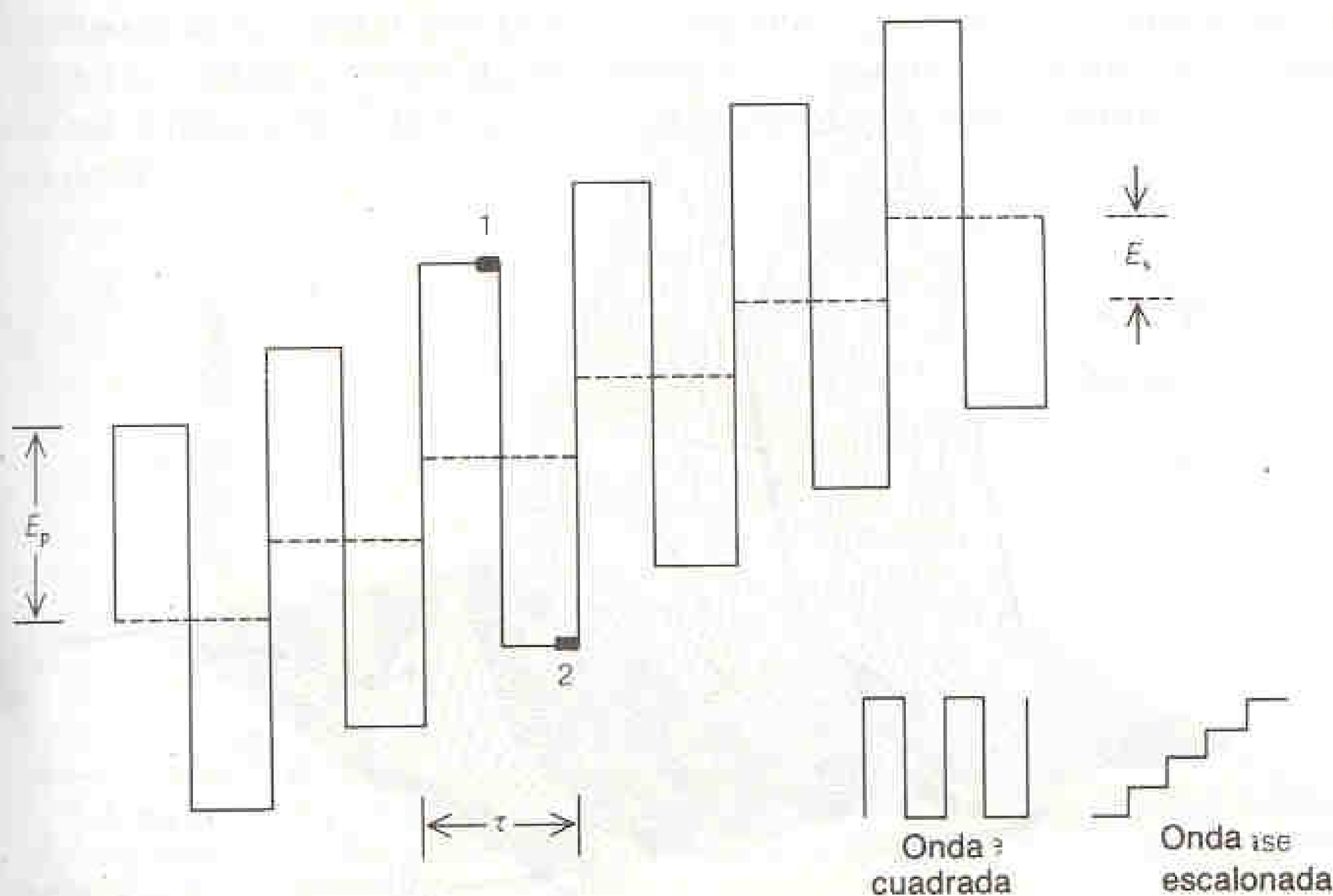


Figura 18-16
Aspecto de las señales en la polarografía de onda cuadrada. Los parámetros típicos son el potencial de pulso (E_p) = 25 mV, la altura de escalón (E_S) = 10 mV, y el periodo de pulso (τ) = 5 ms.

La polarografía de onda cuadrada es más sensible y mucho más rápida que la polarografía diferencial de pulsos. La onda cuadrada también es mejor para rechazar las señales de ruido de fondo, como las que se generan por reducción del oxígeno.

Con respecto a la polarografía diferencial de pulsos, la polarografía de onda cuadrada presenta ventajas de sensibilidad y rapidez. En la Fig. 18-16, la señal cuadrada que constituye el pulso inverso (anódico) provoca la reoxidación del producto formado en cada pulso directo (catódico). La señal polarográfica es la diferencia entre las dos corrientes. Es mayor que en la polarografía diferencial de pulsos, debido a que en esta última no se utiliza la corriente de la reacción opuesta. Una concentración dada de analito proporciona una señal de mayor amplitud en polarografía de onda cuadrada que en polarografía diferencial de pulsos. La amplitud óptima de potencial del pulso es aproximadamente igual a $50/n$ mV, donde n representa el número de electrones en la reacción redox. En el caso de las reacciones electroquímicas reversibles (esto es, rápidas), la polarografía de onda cuadrada es aproximadamente cinco veces más sensible que la polarografía diferencial de pulsos.

La duración de los experimentos con onda cuadrada es necesariamente menor que la de los experimentos de polarografía diferencial de pulsos. Con un periodo de pulso típico de 5 ms y una altura de escalón de 10 mV, un polarograma completo con amplitud de barrido de 1 V se obtiene con *una sola gota de Hg en 0.5 s*. El experimento correspondiente con polarografía diferencial de pulsos dura unas 100 veces más.

La mayor rapidez abre aplicaciones que no eran posibles hasta el advenimiento de esta técnica. En la Fig. 18-17 se muestra cómo puede utilizarse la polarografía de onda cuadrada para la detección de compuestos que salen de una columna de cromatografía de líquidos. Para cada intervalo de tiempo se efectúa un barrido de 0.4 V y se registra un polarograma completo. Los compuestos se distinguen por el tiempo en que salen de la columna cromatográfica y por sus potenciales de media onda.

En el *análisis por redisolución anódica*, se concentra primero el analito en una gota de Hg por reducción. El analito preconcentrado se reoxida llevando el potencial a valores más positivos. La señal polarográfica se registra durante el proceso de oxidación.

18-5 ANÁLISIS POR REDISOLUCIÓN ANÓDICA

En el **análisis por redisolución anódica** (*stripping*), el analito contenido en una solución diluida se concentra primero en una misma gota de Hg por electrorreduc-

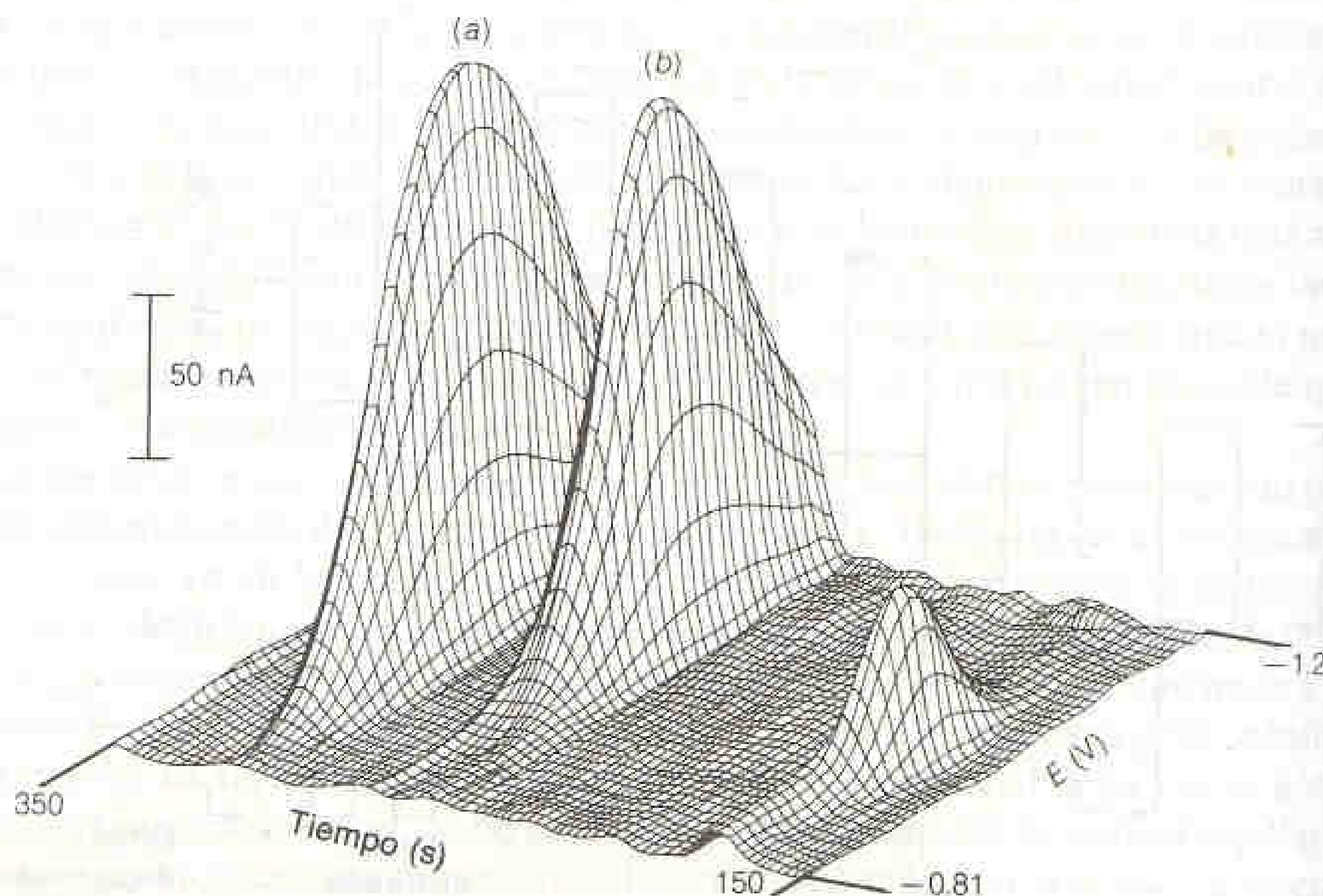
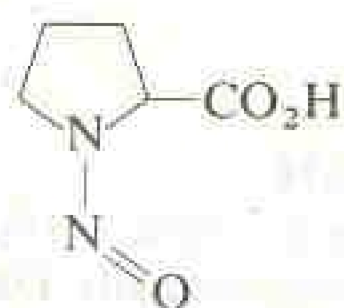


Figura 18-17
Polarograma de onda cuadrada en tres dimensiones, utilizado para seguir la elución de (a) *N*-nitrosoprolina y (b) *N*-nitrosodietanolamina en una columna de cromatografía de líquidos. Los picos polarográficos se producen cuando los compuestos electroactivos alcanzan el detector al final de la columna. [J. G. Osteryoung y R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **57**, 101A (1985).]



N-Nitrosoprolina

$(HOCH_2CH_2)_2N{-}N{=}O$
N-Nitrosodietanolamina

ción. Después, la especie electroactiva reducida se *redisuelve* incrementando el potencial, lo cual provoca la *reoxidación* de la especie que regresa a la solución. La corriente que se mide durante la reoxidación se relaciona con la cantidad de analito que se redujo inicialmente. La redisolución anódica puede efectuarse mediante polarografía de corriente directa ordinaria o cualquier variación de ella, como la polarografía diferencial de pulsos (Fig. 18-18).

En el montaje usual para la redisolución anódica se utiliza un **electrodo de gota suspendida**. Un dispositivo como el de la Fig. 18-15 puede producir y dejar suspendida una sola gota de Hg. Por aplicación de un potencial constante más negativo que el potencial de media onda del analito, este último se reduce y se disuelve en la gota suspendida. Puesto que sólo se deposita una fracción del analito contenido en la solución, la reducción debe efectuarse durante un tiempo reproducible (por ejemplo 5 min) y con una agitación reproducible. Después de haber concentrado el analito en la gota durante cierto tiempo, se suspende la agitación y el potencial se incrementa a velocidad constante para reoxidar el analito contenido en la gota. Durante esta oxidación, la corriente alcanza un valor máximo que es proporcional a la cantidad de analito que se ha depositado. Para cada análisis se genera una nueva gota de mercurio.

De todas las técnicas polarográficas, la redisolución anódica es la más sensible, debido a que el analito se concentra primero en una sola gota de mercurio, partiendo de una solución diluida. A mayor periodo de preconcentración, mayor sensibilidad del análisis. Con un periodo de concentración de 30 minutos, es posible detectar Ag^+ en concentraciones de 2×10^{-12} M.†

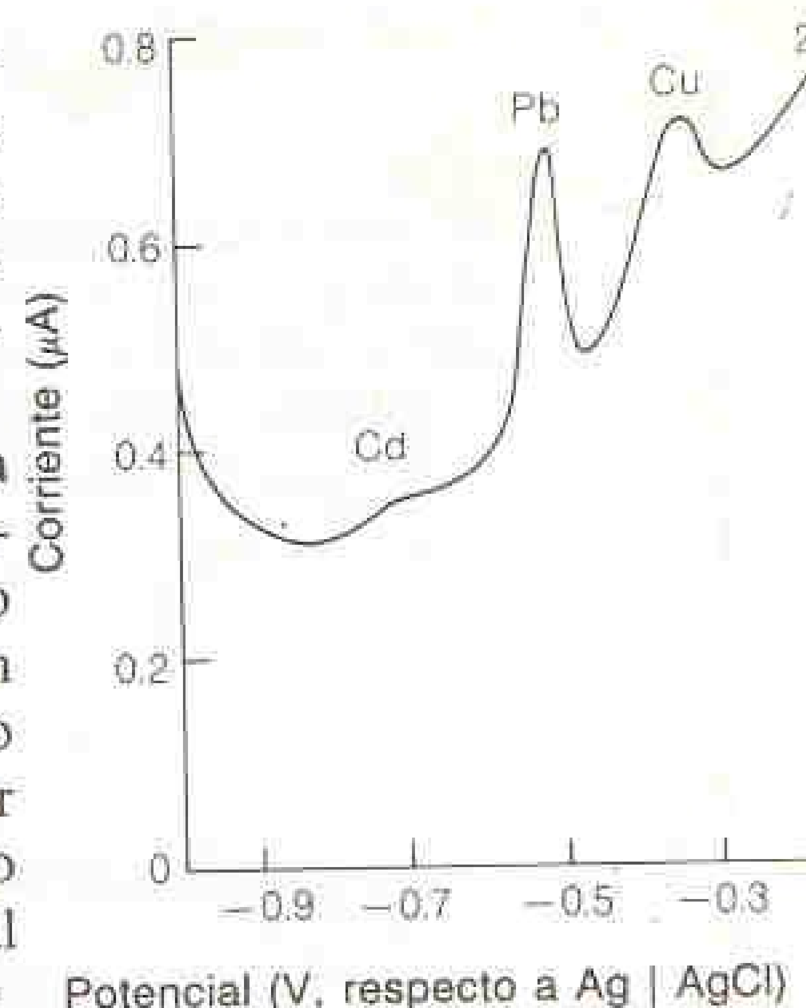


Figura 18-18
Voltamperograma de redisolución anódica (modo diferencial de pulsos) de agua del Mar de los Sargazos, acidificada a pH 2. Los picos de Cd y Cu corresponden a 0.02 y 1.3 mmol/kg de agua de mar, respectivamente. Se requieren precauciones extremas para evitar contaminaciones cuando la concentración del analito es tan baja. [S. R. Piotrowicz, M. Springer-Young, J. A. Puig y M. J. Spencer, *Anal. Chem,* **54**, 1367 (1982).]

En el Recuadro 18-2 se describe la medición de Pb en la sangre por redisolución anódica.

18-6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La **voltamperometría cíclica** se utiliza principalmente para caracterizar las propiedades redox de compuestos y para estudiar los mecanismos de las reacciones redox. En esta técnica, se aplica al electrodo de trabajo el tipo de onda triangular de la Fig. 18-19. El tramo entre los tiempos t_0 y t_1 es una rampa lineal de potencial. A diferencia de lo que ocurre en la polarografía clásica, en la cual la rampa se aplica durante un periodo de algunos minutos, en la voltamperometría cíclica el tiempo de aplicación es del orden de los segundos. Además, en la voltamperometría cíclica el sentido del barrido de potencial se invierte para regresar el potencial a su valor inicial en el tiempo t_2. El ciclo puede repetirse el número de veces que se desee.

En la voltamperometría cíclica se utiliza una forma de onda triangular periódica.

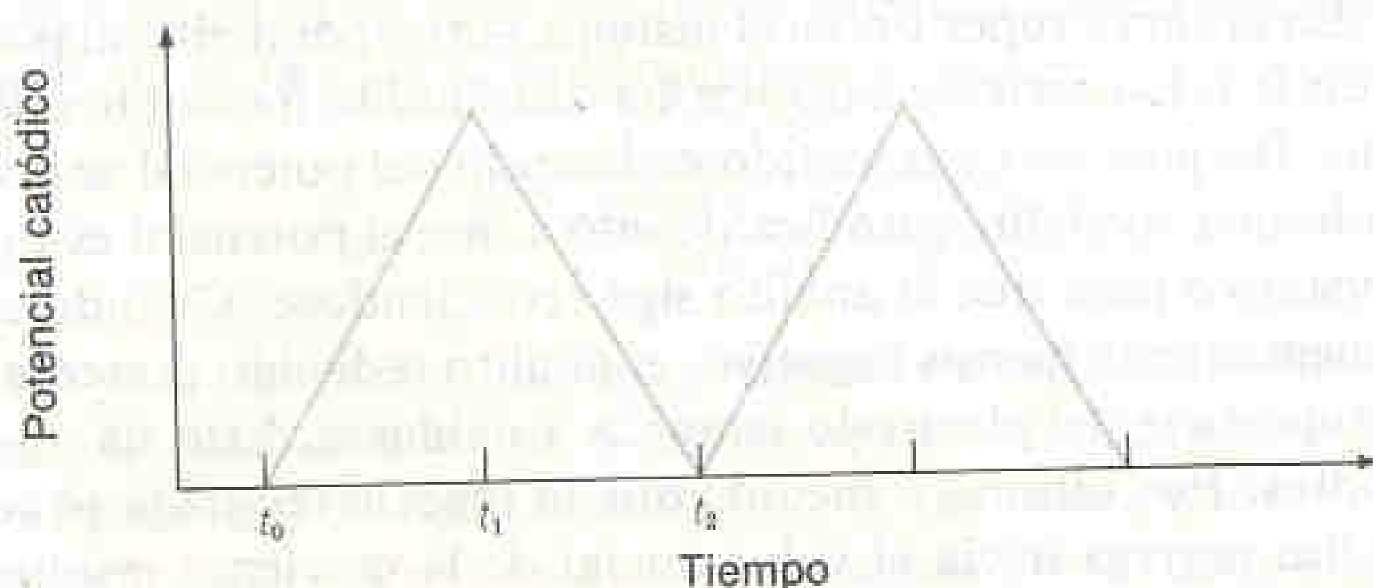


Figura 18-19
Forma de la señal utilizada en voltamperometría cíclica. Los tiempos correspondientes se indican en la Fig. 18-20.

† S. Dong y Y. Wang, *Anal. Chem. Acta,* **212**, 341 (1988). Una exposición general de la redisolución anódica se presenta en J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications* (Deerfield Beach, Florida: VCH Publishers, 1984).

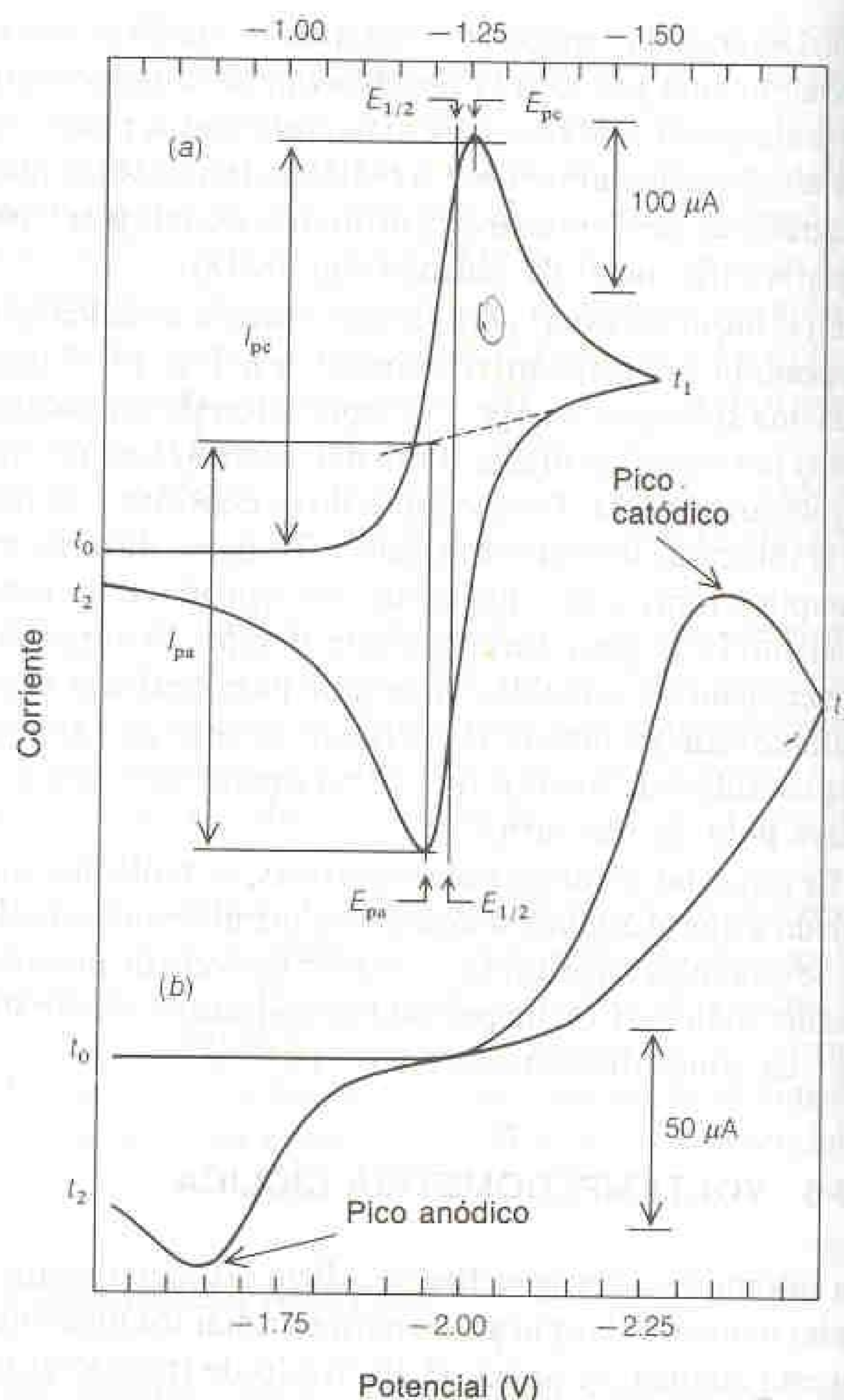


Figura 18-20
Voltamperogramas cíclicos de (a) O_2 1 mM en acetonitrilo con el electrólito $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0.10 M y (b) 2-nitropropano 0.60 mM en acetonitrilo con el electrólito $(n\text{-}C_7H_{15})_4NClO_4$ 0.10 M. Electrodo de trabajo = Hg. Electrodo de referencia = Ag | $AgNO_3(aq)$ 0.001 M | $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0.10 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido = 100 V/s. El pico de corriente anódica es I_{pa} y el de corriente catódica es I_{pc}. Los potenciales a los que estas corrientes se observan son E_{pa} y E_{pc} [D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen y M. J. Kelly, *J. Chem. Ed.*, **60**, 290 (1983).]

Después del pico catódico, la corriente disminuye debido a la *polarización de concentración*.

En la curva superior de la Fig. 18-20, la reacción es

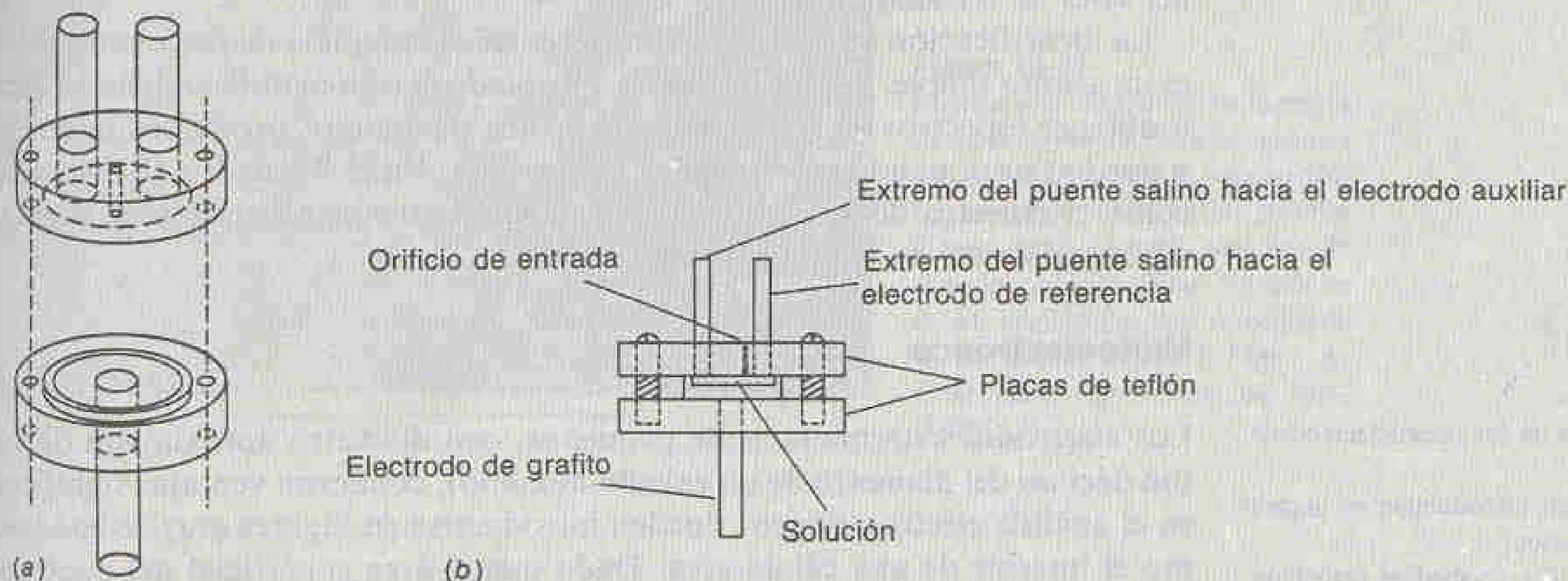
$$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$$
Superóxido

Los amperogramas cíclicos se registran con un osciloscopio o con un registrador *X-Y* de respuesta rápida. Las partes iniciales de las curvas de corriente-potencial de la Fig. 18-20 parecen polarogramas clásicos, con una corriente residual seguida por una **onda catódica**. Sin embargo, en lugar de nivelarse en la parte superior de la onda, la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo. Esto se debe a que la especie electroactiva se va agotando en la vecindad de la superficie del electrodo. En la curva superior, en el instante correspondiente al potencial máximo alcanzado (t_1), la corriente catódica ha disminuido hasta un valor relativamente pequeño. Después de t_1, el sentido de barrido del potencial se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es todavía suficientemente negativo para que el analito siga reduciéndose. Cuando el potencial se vuelve suficientemente menos negativo, el analito reducido presente en la capa que rodea la superficie del electrodo empieza a oxidarse. Esto da por resultado una **onda anódica**. Por último, a medida que la especie reducida se consume, la corriente anódica regresa hacia el valor inicial de la corriente residual.

La Fig. 18-20a ilustra el comportamiento de una reacción *reversible* en el electrodo. Por reversible se entiende que la reacción redox es suficientemente rápida para que se mantengan las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos **en la superficie del electrodo** cuando varía el potencial de este último. En un proceso

Recuadro 18-2 POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS EN CAPA FINA[†]

La alta sensibilidad de la redisolución anódica por polarografía diferencial de pulsos puede aplicarse a volúmenes muy pequeños de muestra, contenidos en una *celda de capa fina* como la que se presenta en la figura. El analito se reduce primero en una delgada capa de Hg sobre la superficie de grafito del electrodo de trabajo, en el fondo de la celda. Los puentes salinos que conducen a los electrodos de referencia y auxiliar se encuentran en la parte superior de la celda. Aunque el volumen total de muestra es de 70 μL, sólo se electrolizan 6 μL de solución en una capa de 0.330 mm situada arriba de la superficie de grafito.



Celda de capa fina para redisolución anódica con volúmenes muy pequeños de muestra. (a) Vista de la celda desmontada. (b) Vista lateral de la celda ensamblada. [T. P. DeAngelis y W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, **48**, 2262 (1976).]

La delgada capa de mercurio en realidad se deposita simultáneamente con el analito sobre el electrodo de trabajo, por electrólisis de la muestra de solución (que contiene Hg^{2+} 10^{-4} M). La electrólisis también reduce O_2 a H_2O, por lo que no es necesario eliminar el aire disuelto.

En una de las aplicaciones, la celda se utilizó para determinar el contenido de plomo en la sangre humana, por el método de adición de patrón. En el polarograma, una solución patrón de Pb^{2+} con concentración 10^{-7} M (25 ppb) produjo una señal con altura de 3 μA. El depósito y el análisis sólo requirieron 60 s. La repetición de las mediciones con muestras de 100 μL proporcionó una precisión de 4% y una exactitud estimada de 9%.

[†] T. P. DeAngelis, R. E. Bond, E. E. Brooks y W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, **49**, 1792 (1977); T. P. DeAngelis y W.R. Heineman, *Anal. Chem.*, **48**, 2262 (1976).

reversible, las corrientes de pico anódico y catódico tienen la misma magnitud, y la diferencia de potencial entre los picos es

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22\,RT}{nF} = \frac{57.0}{n}\,(\text{mV}) \qquad (18\text{-}22)$$

donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales a los cuales se observan las corrientes de *pico anódico* y de *pico catódico*, y n es el número de electrones implicados en la semirreacción. El potencial de media onda, $E_{1/2}$, se encuentra centrado entre los potenciales de los dos picos. En el caso de una reacción irreversible, los picos anódico y catódico se ensanchan y aumenta su separación (Fig. 18-20b). En el límite de la irreversibilidad, cuando la oxidación es muy lenta, no se observa pico anódico.

Para una reacción reversible, $E_{1/2}$ se sitúa en la semisuma de los potenciales de los picos catódico y anódico.

El estudio de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido del potencial permite evaluar la constante de velocidad de la reacción electroquímica. Si

existen reacciones laterales que compitan por los reactivos o productos, la forma del voltamperograma dependerá de las velocidades de estas reacciones.

La voltamperometría cíclica se utiliza ampliamente para caracterizar el comportamiento redox de compuestos y para dilucidar la cinética de las reacciones en los electrodos y de las reacciones colaterales.† Los electrodos usuales de Pt, C, Au o Hg permiten el estudio tanto de oxidaciones como de reducciones. Solventes no acuosos como alcoholes, dioxano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido y dimetilformamida se emplean comúnmente con electrólitos soportes como LiCl, $LiClO_4$ o las sales de tetraalquilamonio.

La identificación de especies en una secuencia compleja de reacciones redox no es un asunto simple. Celdas de diseño apropiado permiten utilizar métodos ópticos u obtener espectros de resonancia magnética de algunos productos intermedios, y por lo tanto, ayudan a establecer estructuras. En el Recuadro 18-3 se describe cómo el espectro de absorción óptica puede determinarse simultáneamente con un experimento de voltamperometría.

Microelectrodos

Ventajas de los microelectrodos:

1. Pueden introducirse en lugares pequeños.
2. Son útiles en medios resistivos no acuosos (debido a las bajas pérdidas óhmicas).
3. Los rápidos barridos de potencial (posibles debido a la reducida capacitancia de la doble capa) permiten estudiar especies inestables.

Los electrodos extremadamente pequeños, con diámetro aproximado de 10 μm (un décimo del diámetro de un cabello humano), conllevan ventajas significativas en el análisis electroquímico. Pueden introducirse en lugares muy reducidos, como el interior de una célula viva. Dado que el área superficial del electrodo es pequeña, la rapidez con que las moléculas pueden alcanzar la superficie por oxidar o reducir es baja, y la corriente es muy pequeña. Con una baja corriente, la caída óhmica ($= IR$) en un medio altamente resistivo es reducida. Esto permite el uso de microelectrodos en soluciones no acuosas de baja conductividad e incluso dentro de membranas poliméricas. La capacitancia eléctrica de la doble capa (Recuadro 18-1) de un microelectrodo es muy pequeña. La baja capacitancia permite variar el potencial del microelectrodo con mucho mayor rapidez que el potencial de un electrodo ordinario. (Son posibles regímenes de 500 kV/s.) El barrido rápido del potencial en la voltamperometría cíclica permite estudiar especies inestables con tiempo de vida menor de 1 μs.

En la Fig. 18-21 se muestra un microelectrodo de fibra de carbono recubierto de una membrana intercambiadora de cationes llamada nafión. Esta membrana, cuya estructura molecular se ilustró en el Problema 17-25, resiste el ataque en la mayoría de los ambientes químicos. Sus principales características químicas son sus cargas negativas fijas y sus cationes móviles. Los iones Na^+ se intercambian por cationes de la solución en contacto con el nafión. Los cationes son transportados rápidamente a través de la membrana, pero los aniones son excluidos por los grupos inmóviles de carga negativa del nafión. En la Fig. 18-22 se muestra el voltamperograma cíclico del neurotransmisor dopamina, el cual es oxidado en la vecindad de los + 0.12 V (respecto al E.C.S.). Las concentraciones de dopamina en el cerebro de una rata pueden medirse con un electrodo de fibra de carbono recubierto de nafión. En las células cerebrales existe ascorbato en grandes concentraciones, el cual normalmente interferiría en el análisis de la dopamina. Sin embargo, la membrana de nafión excluye el anión ascorbato pero deja pasar el catión dopamina.

† La aplicación de la voltamperometría cíclica al estudio de las reacciones químicas está muy bien descrita por G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, **60**, 697 (1983); P. T. Kissinger y W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **60**, 702 (1983); y D. H. Evans, K. M. O.Connell, R. A. Petersen y M. J. Kelly, *J. Chem. Ed.*, **60**, 290 (1983).

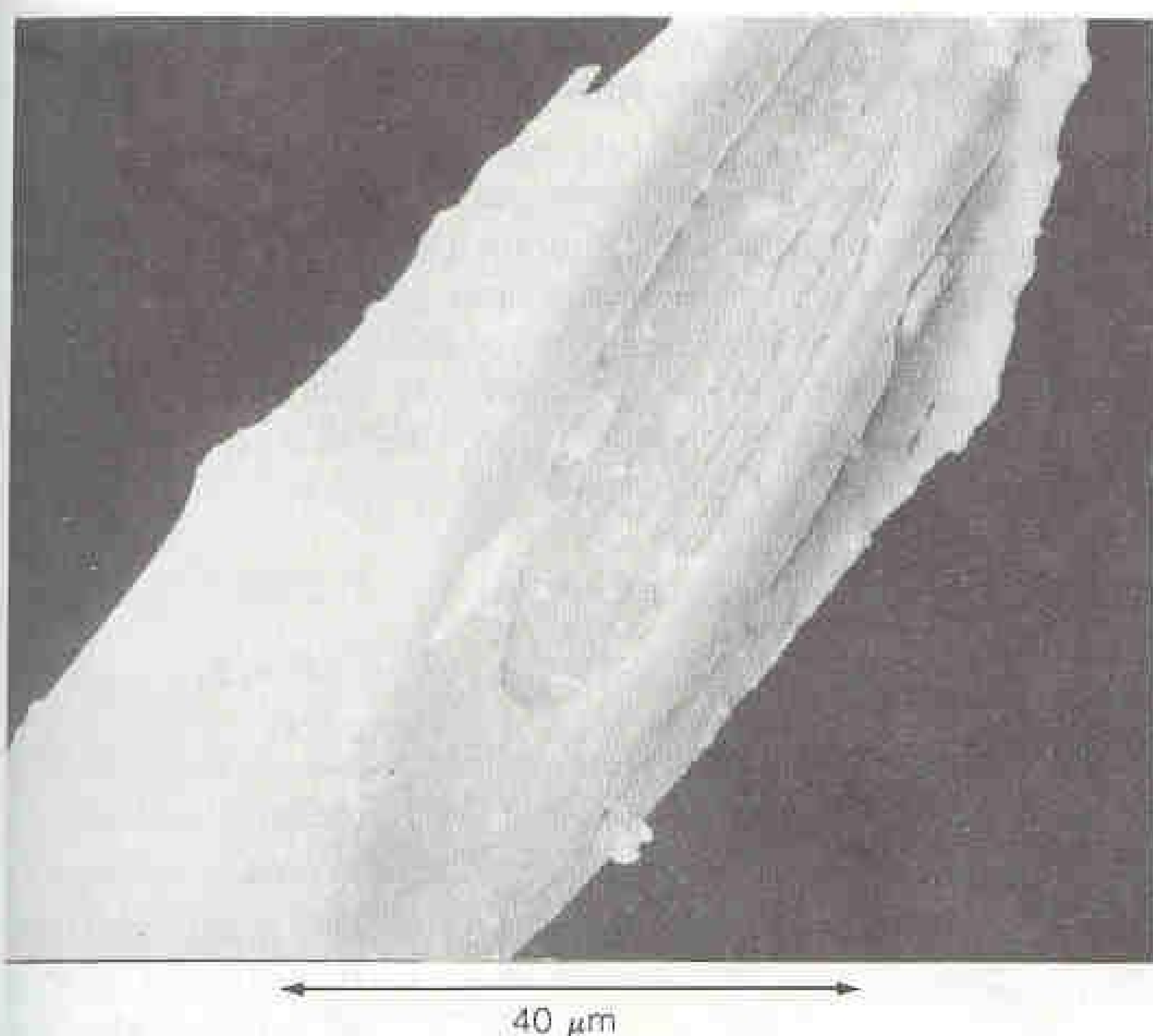


Figura 18-21
Micrografía electrónica de la punta de un electrodo de fibra de carbono recubierto de nafión. El diámetro interno es de 10 μm. El nafión permite el paso de los cationes pero impide el de los aniones. [Foto cortesía de R. M. Wightman. Reproducido de R. M. Wightman, L. J. May y A. C. Michael, *Anal. Chem.*, **60**, 769A (1988).]

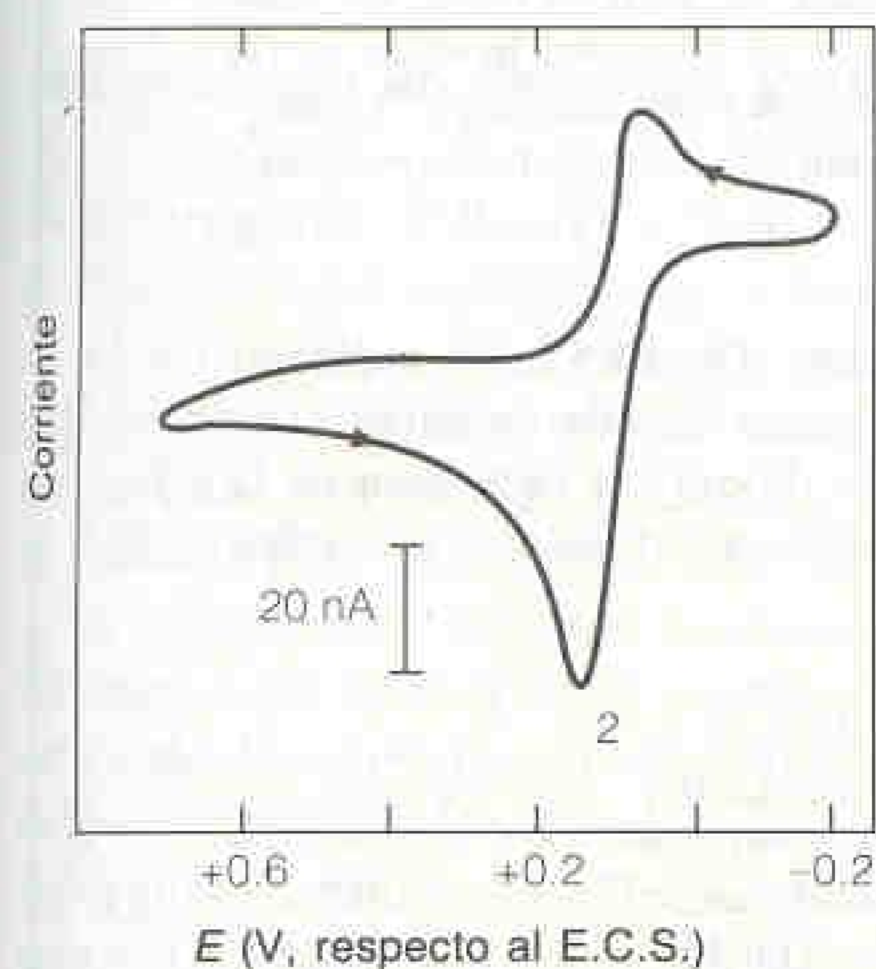
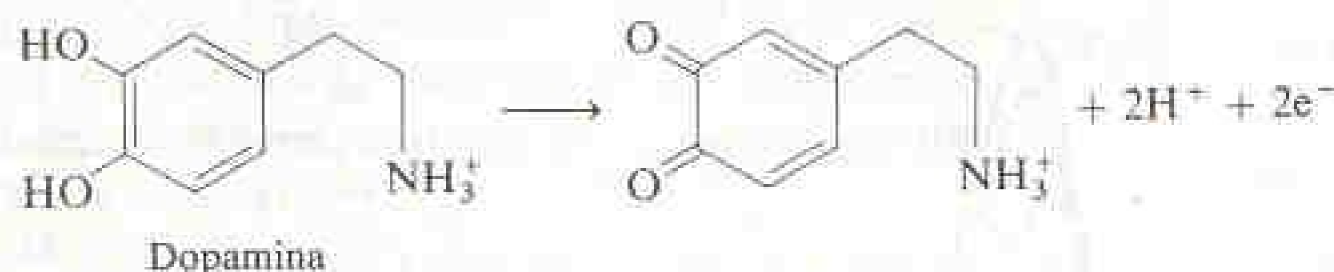


Figura 18-22
Voltamperograma cíclico de la dopamina utilizando un electrodo de fibra de carbono recubierto con nafión, a pH 7.4. El barrido comienza y termina a −0.2 V. [Reproducido de R. M. Wightman, L. J. May y A. C. Michael, *Anal. Chem.*, **60**, 769A (1988).] La semirreacción de oxidación es



La respuesta de la dopamina es mil veces mayor que la del ascorbato a la misma concentración. De esta forma es posible estudiar la respuesta de las neuronas a estímulos químicos y eléctricos.†

18-7 TITULACIONES AMPEROMÉTRICAS

El término **amperometría** se refiere a la medición de la corriente eléctrica. Una **titulación amperométrica** se basa en la medición de la corriente para localizar el

† R. M. Wightman, L. J. May y A. C. Michael, *Anal. Chem.*, **60**, 769A (1988); A. J. Cunningham y J. B. Justice, Jr., *J. Chem. Ed.*, **64**, A34 (1987). Una revision de los microelectrodos puede encontrarse en R. M. Wightman, Science, 240, 415 (1988).

Recuadro 18-3 ELECTRODO DE CAPA FINA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

Un diseño de celda muy ingenioso permite la medición simultánea de las propiedades ópticas y electroquímicas de una solución.[†] El componente clave es una rejilla de oro empleada como electrodo de trabajo. Como se muestra en la figura, la rejilla se encuentra intercalada entre dos portaobjetos para microscopio, que constituyen una celda de capa fina. La pantalla tiene transmitancia óptica de 82%, lo cual significa que puede registrarse el espectro visible de la solución si la celda se coloca en un espectrofotómetro. El volumen de solución con que se trabaja es de apenas 30 a 50 μL, y la electrólisis completa del soluto se realiza en sólo 30 a 60 s.

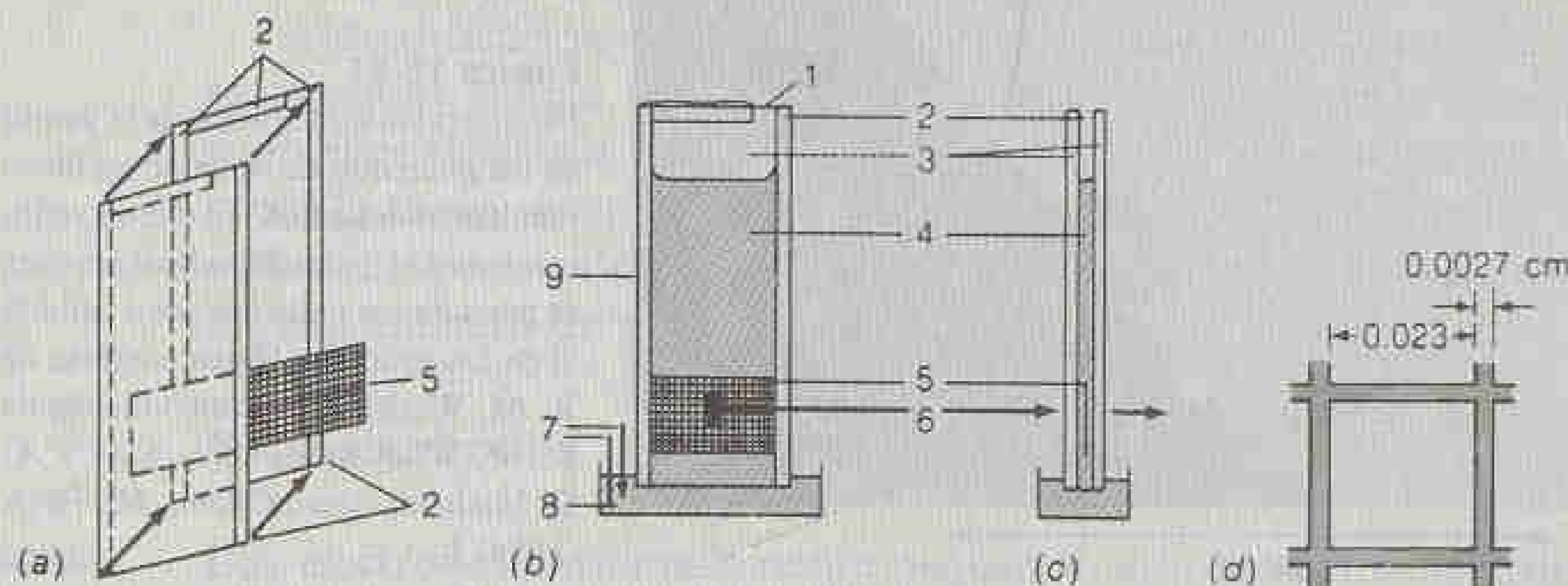
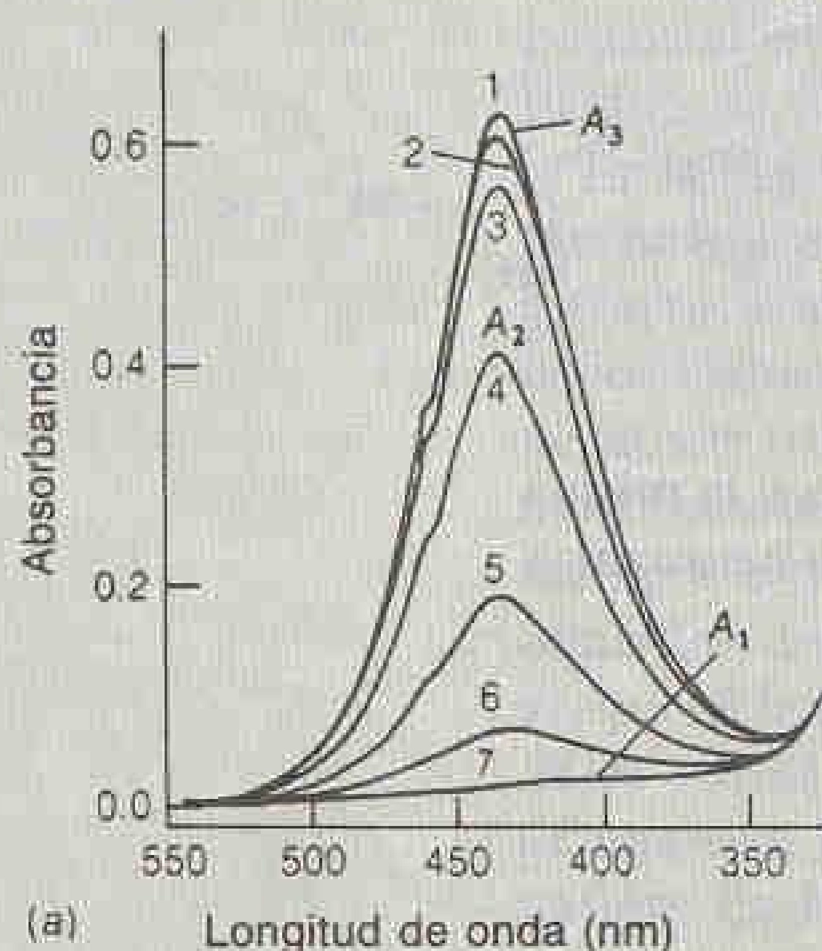


Diagrama de un electrodo de capa fina ópticamente transparente. (a) Ensamblaje de la celda. (b) Vista de frente. (c) Vista lateral. (d) Dimensiones de la rejilla de oro. *Clave*: (1) Punto en que se aplica la aspiración para cambiar la solución. (2) Espaciadores de cinta de teflón. (3) Portaobjetos para microscopio. (4) Solución. (5) Electrodo de rejilla de oro. (6) Trayectoria óptica del espectrómetro. (7) Electrodos de referencia y auxiliar. (8) Cubeta para la solución. (9) Pegamento epóxico.] T. P. DeAngelis y W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **53**, 594 (1976).]

La celda puede utilizarse con fines tales como caracterizar productos polarográficos. También se ha empleado para determinar el potencial de reducción de enzimas redox coloreadas y el tiempo de vida de la clorofila reducida.[§] En la figura que sigue se muestra una serie de espectros registrados durante la reducción de la *o*-tolidina. A partir de estos espectros es posible determinar la fracción de o-tolidina reducida a cada valor de potencial.



(a) Espectros de capa fina de *o*-tolidina 0.97 mM, ácido acético 0.5 M y $HClO_4$ 1.0 M para diferentes valores de potencial aplicado (en V, con respecto al E.C.S.). (1) 0.800. (2) 0.660. (3) 0.640. (4) 0.620. (5) 0.600. (6) 0.580. (7) 0.400. El espesor de la celda es de 0.17 mm. (b) *o*-Tolidina (forma reducida). [T. P. DeAngelis y W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **53**, 594 (1976).]

[†] T. P. DeAngelis y W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **53**, 594 (1976). Una celda en la que se utiliza una fibra óptica y se elimina la rejilla de oro se describe en C. Zhang y S.-M. Park, *Anal. Chem.*, **60**, 1639 (1988).

[‡] W. R. Heineman, B. J. Norris y J. F. Goelz, *Anal. Chem.*, **47**, 79 (1975).

[§] T. Watanabe y K. Honda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 370 (1980).

punto final de una titulación. En la Fig. 17-12 se utiliza un circuito amperométrico para detectar un exceso de Br_2 en el punto final de una titulación coulombimétrica de ciclohexeno. El sistema de detección es simplemente un par de electrodos de platino entre los que se aplica una diferencia de potencial de 0.2 V. Antes del punto final sólo se observa una pequeña corriente residual; después, la corriente aumenta notablemente. La razón de este comportamiento es que antes del punto final sólo está presente Br^-; después, se hallan tanto Br_2 como Br^-. Estando presentes las dos especies, las dos reacciones que siguen permiten el paso de una corriente apreciable entre los electrodos.

Cátodo: $$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad (18\text{-}23)$$

Ánodo: $$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad (18\text{-}24)$$

Figura 18-23
Titulación argentométrica de 100 mL de Br^- 10^{-5} M en HNO_3 0.01 M con 0.005% de gelatina. El potencial del electrodo giratorio de Pt es de +0.15 V con respecto al E.C.S. [J. T. Stock, Amperometric Titrations (Nueva York: Wiley, 1965).]

Se dice que un electrodo de platino es **polarizable** debido a que su potencial cambia con facilidad aunque sólo circule una pequeña corriente. Por el contrario, se dice que un electrodo de calomel es **no polarizable** porque su potencial permanece casi constante a menos de que el electrodo sea sometido al paso de una corriente intensa. Las titulaciones amperométricas pueden efectuarse con uno o dos electrodos polarizables.

Sistemas con un Electrodo Polarizable

La polarografía ordinaria, con un electrodo de trabajo polarizable y un electrodo de referencia no polarizable, puede utilizarse para seguir una titulación. En la Fig. 18-23 se presentan los resultados polarográficos de la titulación de Br^- 10^{-5} M con Ag^+. Antes del punto de equivalencia, con la adición de cada gota de titulante casi la totalidad del Ag^+ precipita, de modo que se observa una pequeña corriente residual para la reducción polarográfica de Ag^+.

El potencial de un *electrodo polarizable* cambia fácilmente. El potencial de un *electrodo no polarizable* es difícil de modificar.

Desafío: Escriba la reacción de titulación y la semirreacción en el electrodo de trabajo para la titulación de la Fig. 18-23.

En la Fig. 18-23, el punto final se toma en la intersección de dos tramos lineales. Obsérvese que es necesario registrar puntos situados hasta a dos veces el volumen del punto de equivalencia con el fin de definir el tramo realmente lineal de la curva después del punto de equivalencia. Una extrapolación prematura de los datos obtenidos justo después del volumen equivalente da por resultado un punto final 8% más bajo que el real.

Para la titulación presentada en la Fig. 18-23, el electrodo de trabajo en el polarógrafo es un **electrodo giratorio de platino** (Fig. 18-24). Dicho electrodo gira a velocidad constante de ~ 600 rpm, lo cual transporta el analito hacia la superficie del electrodo por convección, como se observa en la Fig. 18-24. La corriente resultante es mucho mayor que la corriente de difusión sola. La superficie pulida del extremo inferior del electrodo es la única parte en contacto eléctrico con el analito. Si bien un diámetro típico en los electrodos giratorios de platino es de 5 mm, también se emplean microelectrodos giratorios con dimensiones medidas en micrómetros.

Se prefiere el electrodo giratorio de platino en lugar del de gota de Hg en el caso de especies que se reducen con mucha facilidad —como Ag^+, Br_2 y Fe(III)— así como en el caso de las reacciones anódicas. Para muchas de estas reacciones no es posible utilizar el electrodo de Hg debido a que éste mismo se oxida fácilmente. El electrodo de Pt tiene un dominio de utilización catódica menos amplio debido al bajo potencial de reducción de H^+ en la superficie de este metal. Para las reacciones anódicas con el electrodo de Pt no es preciso eliminar el oxígeno, puesto que el potencial es demasiado positivo para que se reduzca O_2. La corriente obtenida con el electrodo giratorio de Pt no es tan reproducible como la obtenida con

En el Recuadro 18-4 se describe una de las aplicaciones más importantes de la amperometría: la medición del oxígeno disuelto.

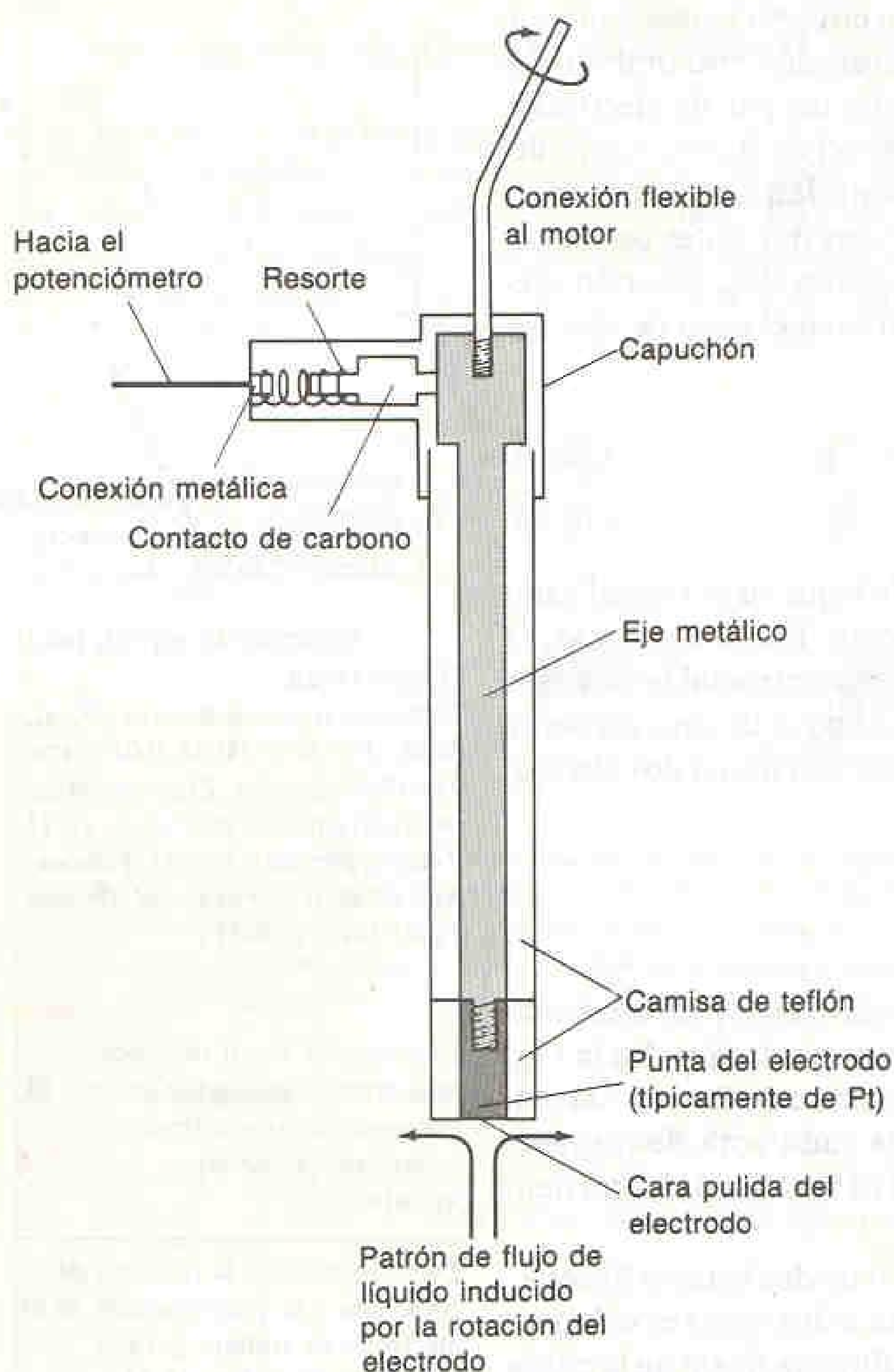


Figura 18-24
Electrodo giratorio de platino.

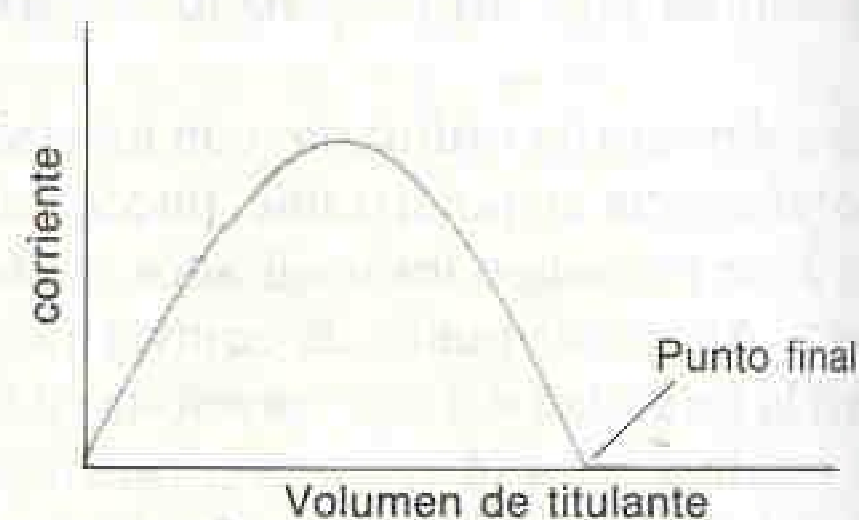


Figura 18-25
Esquema de una curva de titulación biamperométrica para la adición de $S_2O_3^{2-}$ a I_2.

el electrodo de Hg, pero ello no es crítico cuando se busca el punto final de una titulación.

Sistemas con Dos Electrodos Polarizables

En la polarografía ordinaria se utiliza un electrodo (de trabajo) polarizable y uno no polarizable (de referencia). Para la detección amperométrica del punto final de una titulación, a menudo es deseable tener dos electrodos polarizables. En este caso se habla de **titulación amperométrica con dos electrodos indicadores,** o **titulación biamperométrica.**

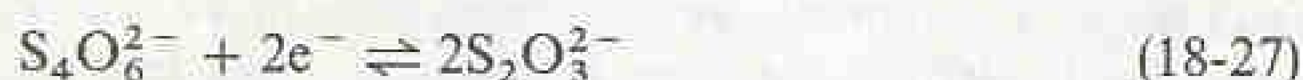
En una titulación *amperométrica con dos electrodos indicadores,* o simplemente *titulación biamperométrica,* se mide la corriente que circula entre los dos electrodos entre los que se mantiene una diferencia de potencial constante.

En la Fig. 18-25 se ilustra la forma de la curva que se obtiene en la titulación biamperométrica (con dos electrodos indicadores) de I_2 con $S_2O_3^{2-}$. La reacción de titulación es

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (18\text{-}25)$$

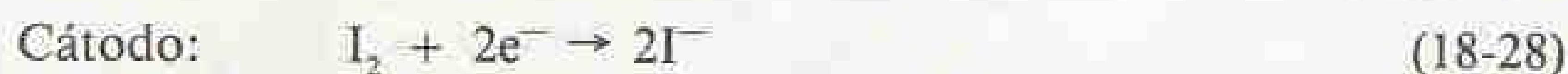
El par $I_2 \mid I^-$ reacciona de manera reversible en un electrodo de Pt, pero no así el par $S_2O_3^{2-} \mid S_4O_6^{2-}$. Esto significa que, de las siguientes reacciones, se efectúa la primera pero no la segunda.

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad (18\text{-}26)$$



$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-} \qquad (18\text{-}27)$$

Consideremos ahora lo que pasa cuando se añade $S_2O_3^{2-}$ a I_2. Al inicio de la titulación no hay I^- y sólo se observa una pequeña corriente residual. A medida que avanza la reacción, se forma I^- y circula corriente entre los dos electrodos polarizables debido a las siguientes reacciones:



$$\text{Cátodo:} \quad I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (18\text{-}28)$$

$$\text{Ánodo:} \quad 2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad (18\text{-}29)$$

Hacia la mitad de la titulación, cuando I_2 e I^- están presentes, la corriente alcanza un máximo. Después, la corriente decrece a medida que la Reacción 18-25 consume más I_2. Después del punto final, ya no hay I_2 y sólo se observa la corriente residual.

En una titulación biamperométrica, el punto final se denomina a veces "punto final de punto muerto".

Desafío: En la Fig. 18-26 se presenta una curva de titulación biamperométrica esquematizada para la adición de Ce^{4+} a Fe^{2+}. La reacción de titulación es

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

y ambos pares ($Ce^{4+} \mid Ce^{3+}$ y $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$) reaccionan reversiblemente en los electrodos de Pt. Explique la forma de la curva de titulación.

Titulación de H_2O por el Método de Karl Fischer

Una técnica muy importante en química analítica es la determinación de agua por el **método de titulación de Karl Fischer**. Este sensible método puede utilizarse para determinar el agua residual en solventes purificados y el agua de hidratación en cristales. El reactivo de Karl Fischer consiste en I_2, piridina y SO_2 en una relación 1:10:3, disueltos en metanol o etilenglicol monometiléter ($CH_3OCH_2CH_2OH$). La adición de agua contenida en el analito inicia la siguiente secuencia de reacciones:

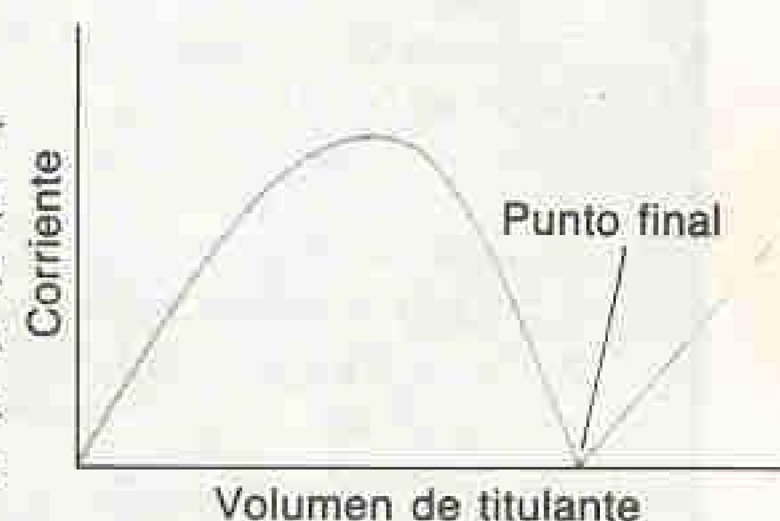
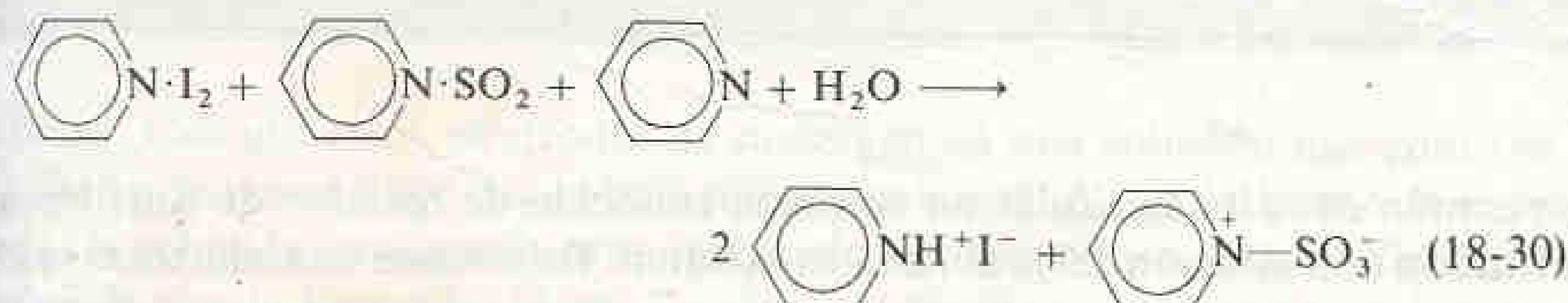
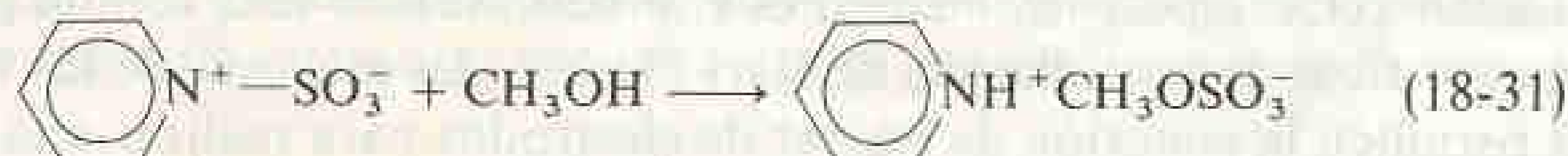


Figura 18-26
Esquema de una curva de titulación biamperométrica para la adición de Ce^{4+} a Fe^{2+}.



$$C_5H_5N{\cdot}I_2 + C_5H_5N{\cdot}SO_2 + C_5H_5N + H_2O \longrightarrow 2\,C_5H_5NH^+I^- + C_5H_5N^+\!-\!SO_3^- \qquad (18\text{-}30)$$



$$C_5H_5N^+\!-\!SO_3^- + CH_3OH \longrightarrow C_5H_5NH^+CH_3OSO_3^- \qquad (18\text{-}31)$$

El solvente alcohólico es necesario para desplazar hacia la derecha el equilibrio de la Reacción 18-31 (y por lo tanto el de la Reacción 18-30). El procedimiento

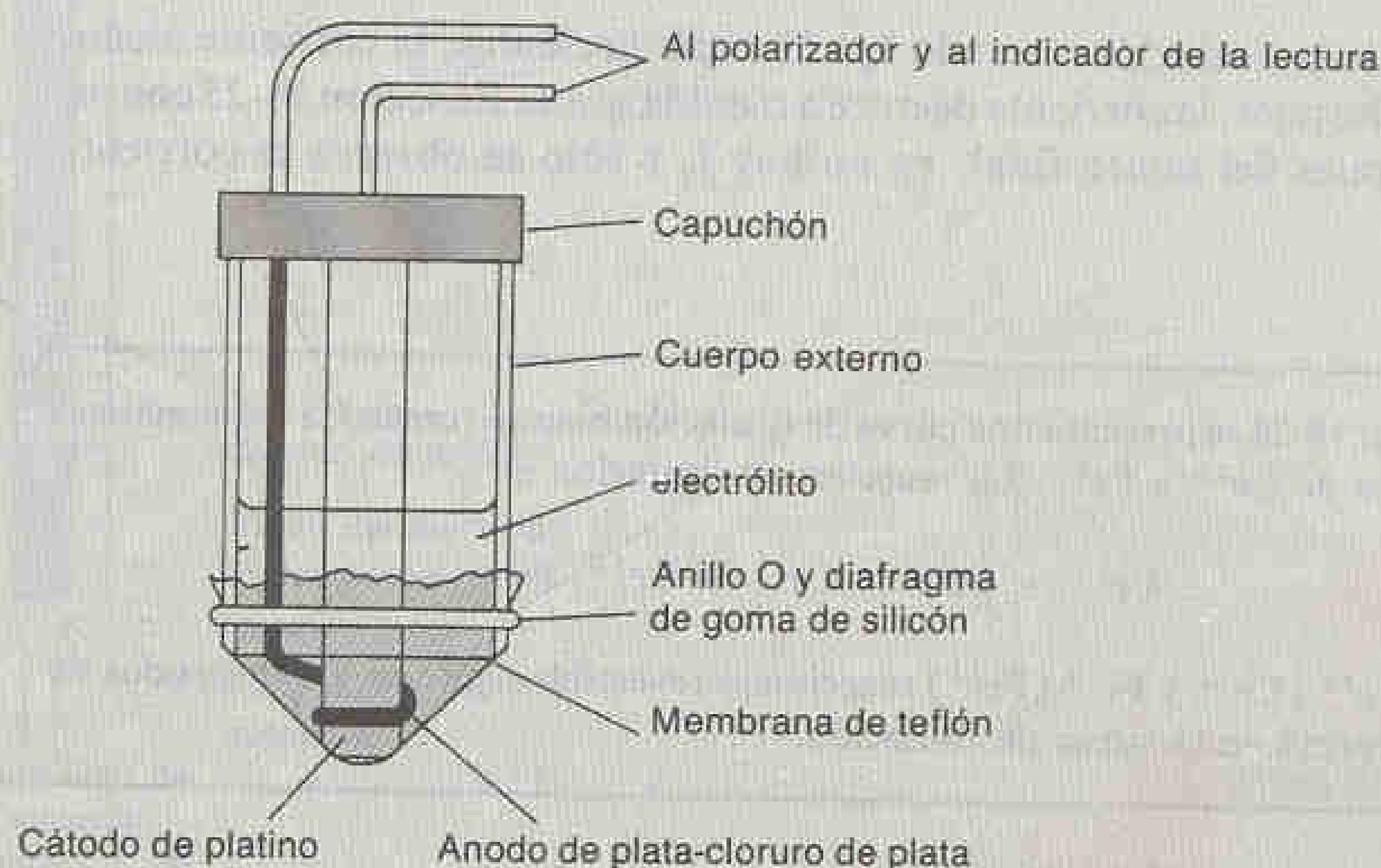
Recuadro 18-4 DETECTORES DE OXÍGENO

El medio más simple para determinar oxígeno disuelto es el **electrodo de Clark**. Este electrodo combinado consiste en un cátodo de Pt mantenido a un potencial de −0.6 V con respecto a un ánodo de plata-cloruro de plata. La celda está cubierta por una membrana semipermeable de teflón a través de la cual el oxígeno puede difundirse en pocos segundos. El electrodo se sumerge en una muestra de la solución, y se espera un tiempo corto para que se alcance el equilibrio del oxígeno entre la muestra y la solución del electrodo. La corriente que circula entre los dos electrodos es proporcional a la concentración del oxígeno disuelto:

Cátodo: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$

Ánodo: $2Ag + 2Cl^- \rightleftharpoons 2AgCl + 2e^-$

El electrodo debe calibrarse primero en soluciones con concentración de oxígeno conocida:[†]

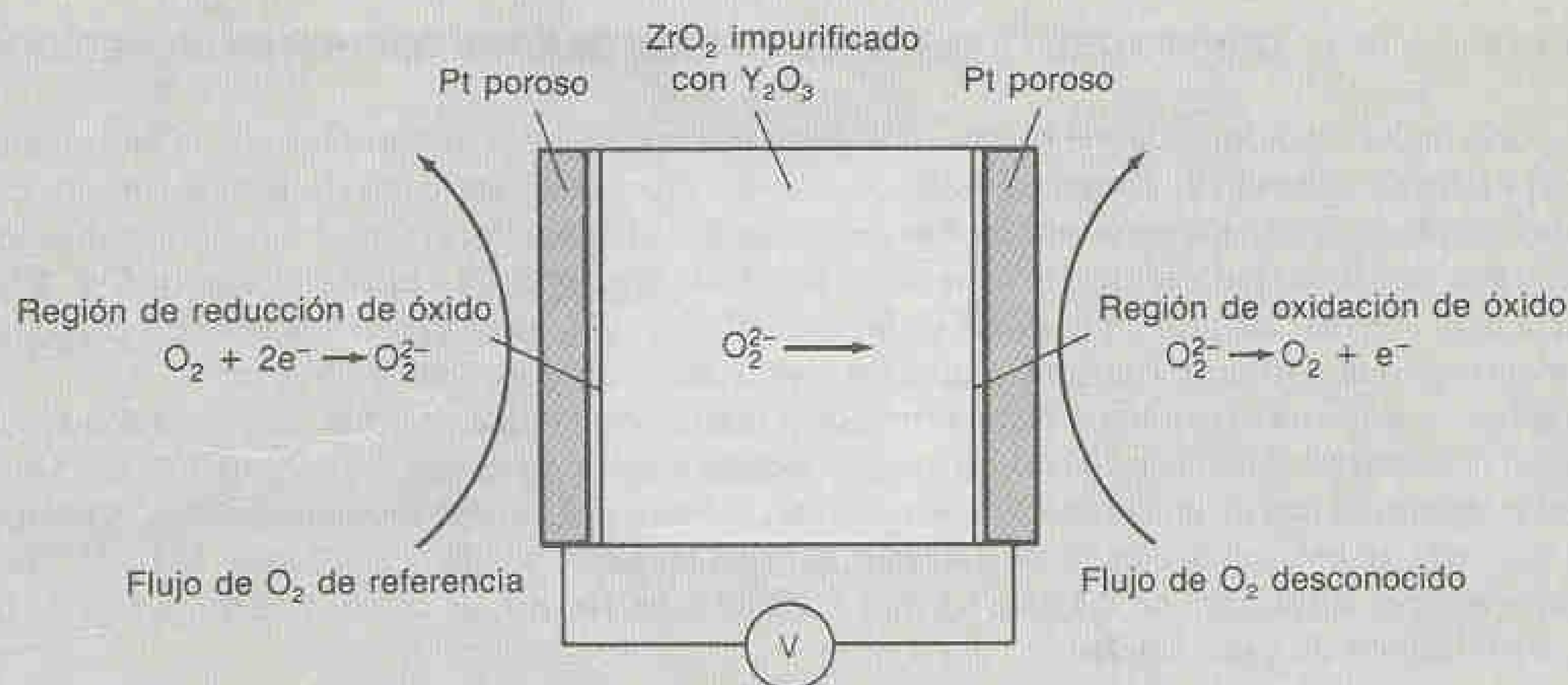


Electrodo de oxígeno de Clark. [D. T. Sawyer y J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists (Nueva York: Wiley, 1974).]*

[†] La construcción de un electrodo de oxígeno de bajo costo se describen en J. E. Brunet, J. I. Gardizábal y R. Schrebler, *J. Chem. Ed.*, **60**, 677 (1983).

más común consiste en titular un volumen conocido de reactivo de Karl Fischer patrón con una solución del problema en metanol. Primero se estandariza el reactivo con una solución metanólica que contiene una cantidad conocida de agua.

La detección *bipotenciométrica* es el procedimiento más común para localizar el punto final de la titulación de Karl Fischer. La mayoría de los medidores de pH permiten la conexión de un par de electrodos para realizar esta titulación (o cualquier otra titulación bipotenciométrica). El medidor mantiene una *corriente* constante (por lo general de 5 o 10 μA) entre los electrodos conectados a estas



El electrodo de Clark puede miniaturizarse al tamaño de un catéter quirúrgico de 1.5 mm de diámetro que se almacena en estado estéril y seco.† El catéter se inserta en la aorta de un neonato a través de la arteria umbilical. Al contacto con la sangre, el agua se difunde en el electrólito de KCl y activa el electrodo, con el cual se vigila la concentración sanguínea de oxígeno durante episodios de dificultad respiratoria. El detector responde en 20 a 50 s a cambios en PO_2 y activa la ventilación mecánica del niño o el suministro de O_2 puro.

Un tipo de detector del todo diferente fue desarrollado por la National Aeronautics and Space Administration (NASA) para vigilar la concentración de oxígeno en gases de combustión calientes.§ La parte medular del detector es un disco de ZrO_2 impurificado con Y_2O_3 y recubierto de electrodos de Pt poroso. Así como el LaF_3 impurificado con EuF_2 contiene iones fluoruro móviles (Fig. 15-14), el ZrO_2 impurificado con Y_2O_3 contiene huecos de oxígeno que permiten a los iones óxido difundirse con facilidad por el sólido a temperatura elevada. En el diagrama, un lado del detector se expone a gas de escape de composición desconocida y el otro se expone a un gas de referencia (como la atmósfera). Supóngase que la concentración de O_2 es mayor en el lado izquierdo que en el derecho. El oxígeno gaseoso se difunde por el electrodo de Pt poroso a la izquierda y se reduce a ion óxido en la superficie del ZrO_2 impurificado con Y_2O_3. Los iones óxido se difunden por el sólido y se oxidan en el electrodo de la derecha. La fuerza impulsora es la diferencia de concentración de O_2 en los dos lados del detector. La química redox produce una diferencia de potencial entre los dos electrodos, la cual se mide con un potenciómetro. La temperatura del detector se mantiene a 843°C para esta aplicación, y el dispositivo se calibra a concentraciones de O_2 conocidas.

† D. Parker, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, **20**, 1103 (1987).
§ *NASA Technical Briefs*, **9**, 105 (1985).

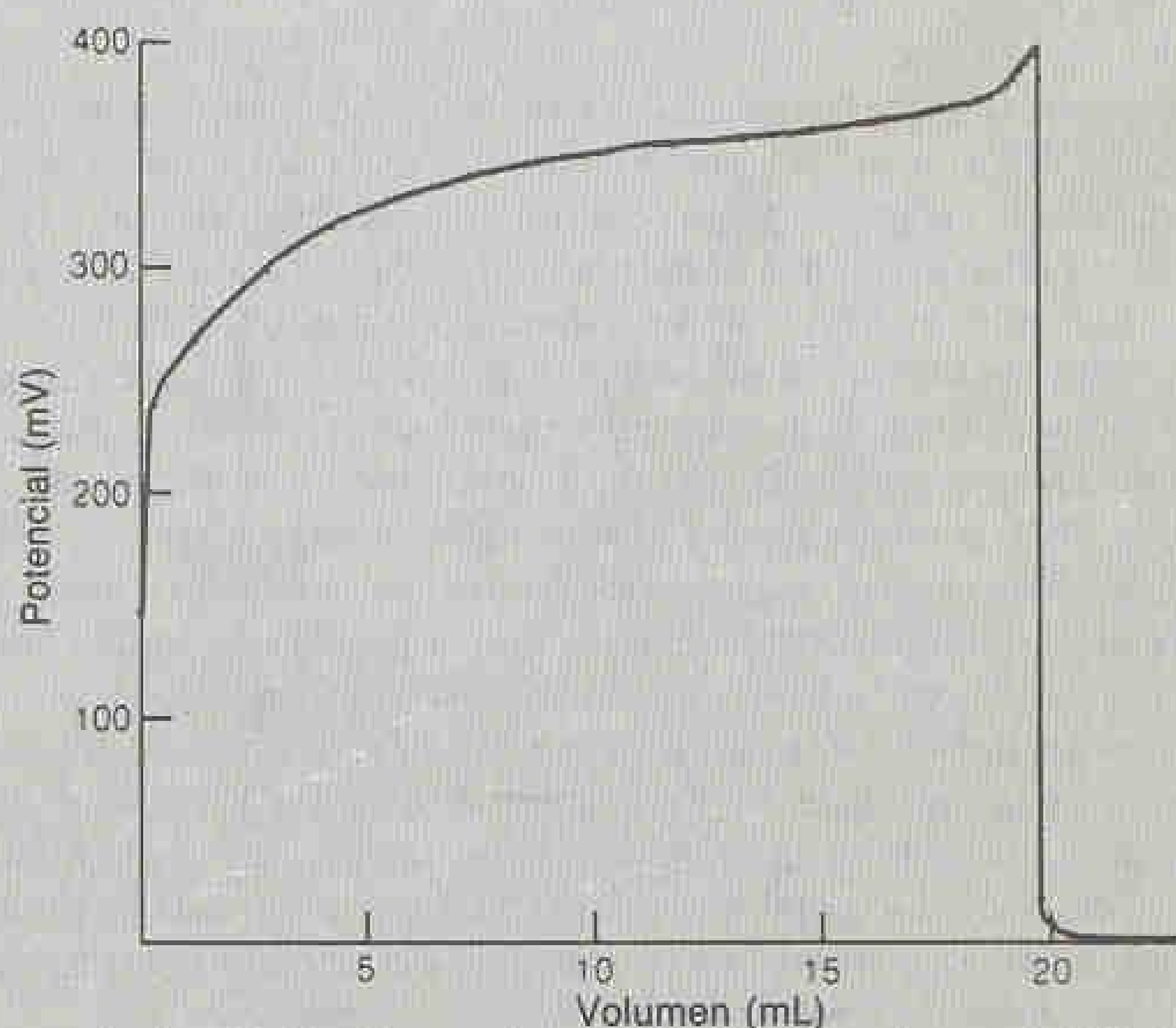
entradas. Cuando estos electrodos se sumergen en una solución que contiene I_2 e I^-, dicha corriente fluye a muy baja tensión aplicada. Antes del punto de equivalencia, la solución contiene I_2 proporcionado por el reactivo de Karl Fischer e I^- producido por la Reacción 18-30. En el punto final, el I_2 se ha consumido. Para que se mantenga una corriente de 10 μA, el potencial del cátodo debe cambiar considerablemente a fin de transportar la corriente por medio de la reducción del solvente:

$$CH_3OH + e^- \rightleftharpoons CH_3O^- + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (18\text{-}32)$$

Demostración 18-1 CONECTORES PARA TITULACIONES DE KARL FISCHER EN UN MEDIDOR DE pH

La mayoría de los medidores de pH tienen en la parte posterior un par de entradas con la indicación "K-F" o "Karl Fischer". Cuando se siguen las instrucciones del fabricante, entre los electrodos conectados a estas entradas circula una corriente constante (por lo general de unos 10 μA). Para realizar una titulación potenciométrica con dos electrodos indicadores, se conecta un par de electrodos de Pt a estas entradas de K-F. El medidor se ajusta para efectuar lecturas en la escala de los milivolts, la cual indica la diferencia de potencial requerida para mantener una corriente constante entre los electrodos sumergidos en la solución.

En la figura se ilustra el resultado de una titulación bipotenciométrica de ácido ascórbico con I_3^{-}. El ácido ascórbico (146 mg) se disolvió en 200 mL de agua contenida en un vaso de precipitados de 400 mL. Dos electrodos de Pt, separados una distancia aproximada de 4 cm, se sumergieron en la solución agitada magnéticamente. Cada electrodo se conectó a una de las entradas K-F del medidor de pH. La solución se tituló con I_3^- 0.04 M (preparado por disolución de 2.4 g de KI más 1.2 g de I_2 en 100 mL de agua), y la diferencia de potencial se registró después de cada adición.



Antes del punto de equivalencia, todo el I_3^- es reducido a I^- por el exceso de ácido ascórbico. La Reacción 18-29 puede realizarse en el ánodo, pero la Reacción 18-28 no puede ocurrir en el cátodo. Se requiere una diferencia de potencial aproximada de 300 mV para mantener una corriente constante de 10 μA. (El par ascorbato | deshidroascorbato no reacciona en el electrodo de Pt, y no puede transportar corriente.) Después del punto de equivalencia, hay un exceso de I_3^-, por lo que las Reacciones 18-28 y 18-29 pueden ocurrir de manera simultánea, y la diferencia de potencial disminuye de golpe.

El cambio súbito de potencial (leído directamente con el medidor de pH) señala el punto final. Toda la operación puede realizarse automáticamente (Fig. 18-27). En la Demostración 18-1 se muestra cómo se utilizan los conectores de Karl Fischer de un medidor de pH.

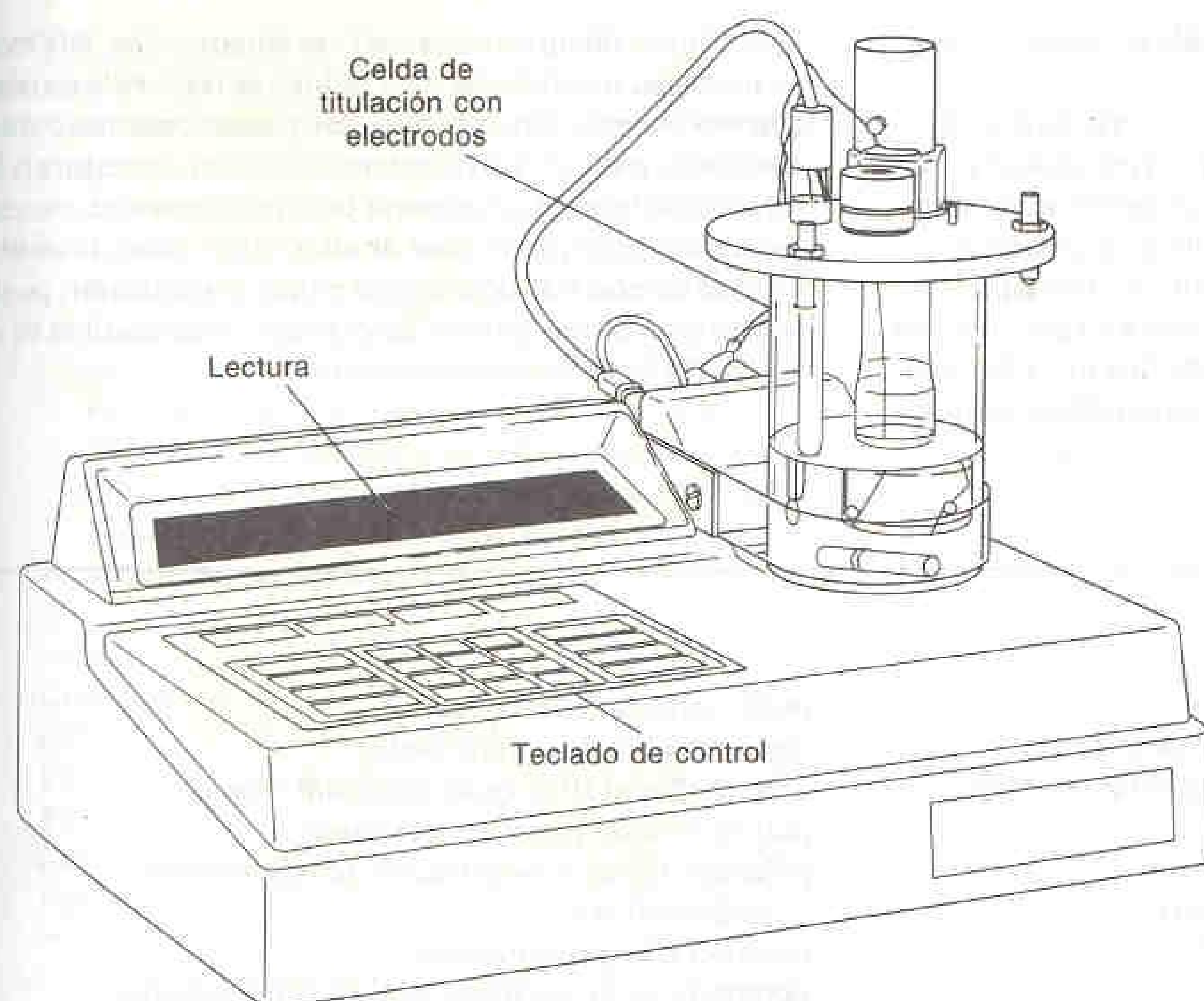


Figura 18-27
Titulador coulombimétrico automático de Karl Fischer. [Cortesía de Photovolt Corp.]

Resumen

En la polarografía de corriente directa (clásica) se estudia la variación de la corriente que circula en una celda electroquímica en función del potencial aplicado a un electrodo de trabajo de gota de mercurio. Este electrodo proporciona polarogramas reproducibles, debido a que continuamente presenta una superficie renovada. El sobrepotencial de reducción de H^+ permite observar procesos catódicos que son inherentemente menos favorables que la reducción de H^+. La mayoría de los procesos anódicos debe estudiarse con otros electrodos, debido a que el Hg se oxida con demasiada facilidad. La polarografía es útil para el análisis cuantitativo, en virtud de que la corriente de difusión (= corriente límite − corriente residual) suele ser proporcional a la concentración del analito. Los métodos en los que se emplean curvas patrón, adición de patrón o patrones internos son los más comunes en el análisis cuantitativo. La polarografía también es útil en el cualitativo, pues $E_{1/2}$ es una característica de cada especie electroactiva. El estudio de la forma de las ondas polarográficas permite determinar el número de electrones implicados en una reacción electroquímica reversible. La variación de $E_{1/2}$ con la concentración de ligando permite determinar las constantes de estabilidad metal-ligando.

En la polarografía diferencial de pulsos, la rampa de potencial se escalona periódicamente, y la corriente se mide durante la última parte de la vida de las gotas de mercurio. Este proceso proporciona polarogramas con la forma de curvas derivadas. La corriente residual se reduce debido a que la corriente capacitiva de cada gota de mercurio disminuye más rápido que la corriente farádica correspondiente. La altura de la señal polarográfica puede incrementarse (hasta cierto punto) si se incrementa la amplitud de modulación de los pulsos, además de que la resolución de ondas contiguas es mejor que en la polarografía de corriente directa. La polarografía de onda cuadrada constituye otra mejora de la sensibilidad, puesto que ambas reacciones, de oxidación y de reducción, contribuyen a la señal polarográfica registrada. El incremento considerable de rapidez con la polarografía de onda cuadrada permite realizar mediciones en tiempo real que no son posibles con otras técnicas electroquímicas.

En la voltamperometría de redisolución anódica, el analito se concentra en una sola gota de mercurio por reducción previa a un potencial fijo durante un tiempo determinado. Luego, se hace más positivo el potencial y la corriente se mide mientras el analito se elimina de la gota de mercurio por reoxidación. En la voltamperometría cíclica, se aplica una señal de forma triangular y los procesos catódico y anódico se observan consecutivamente. Los microelectrodos son de gran utilidad debido a que pueden introducirse en lugares reducidos y su baja corriente permite su uso en medios resistivos no acuosos. Su baja capacitancia permite un rápido

barrido de potencial, lo cual hace posible el estudio de especies muy inestables.

En las titulaciones amperométricas, la corriente que circula entre un par de electrodos se utiliza para localizar el punto final. En los montajes con un electrodo polarizable se emplea equipo polarográfico ordinario o un electrodo giratorio de Pt para determinar la concentración de una especie en el transcurso de la reacción. Puede utilizarse un montaje con dos electrodos polarizables para realizar dos tipos de mediciones. En una titulación amperométrica con dos electrodos indicadores (biamperométrica), se impone una diferencia de potencial fija entre los electrodos y se registra la corriente correspondiente. En una titulación potenciométrica con dos electrodos indicadores (bipotenciométrica), se registra la diferencia de potencial necesaria para mantener una corriente constante. En el punto final de estas titulaciones, la corriente o la diferencia de potencial cambian bruscamente, puesto que en este punto una de las especies electroactivas de un par redox aparece o se consume.

Terminología

amperometría (*amperometry*)
amplitud de modulación (*modulation amplitude*)
análisis por redisolución anódica (*stripping analysis*)
capa de difusión (*diffusion layer*)
constante del capilar (*capillary constant*)
corriente capacitiva (*condenser current*)
corriente de carga (*charging current*)
corriente de difusión (*diffusion current*)
corriente farádica (o faradaica) (*faradaic current*)
corriente residual (*residual current*)
curva patrón (*standard curve*)
doble capa eléctrica (*electric double layer*)
electrodo de Clark (*Clark electrode*)
electrodo de gota de mercurio (*dropping-mercury electrode*)
electrodo de gota suspendida (*hanging-drop electrode*)
electrodo giratorio de platino (*rotating disk electrode*)
electrodo no polarizable (*nonpolarizable electrode*)
electrodo polarizable (*polarizable electrode*)
electrólito soporte (*supporting electrolyte*)
máximo de corriente (*current maximum*)
máximo electrocapilar (*electrocapillary maximum*)
método de adición de patrón (*standard addition method*)
microelectrodo (*microelectrode*)
onda anódica (*anodic wave*)
onda catódica (*cathodic wave*)
onda polarográfica (*polarographic wave*)
patrón interno (*internal standard*)
polarización de concentración (*concentration polarization*)
polarografía (*polarography*)
polarografía de corriente directa (*direct current polarography*)
polarografía de onda cuadrada (*square wave polarography*)
polarografía diferencial de pulsos (*differential pulse polarography*)
polarograma (*polarogram*)
potencial de media onda (*half-wave potential*)
rampa lineal de potencial (*linear voltage ramp*)
supresor de máximos (*maximum supressor*)
titulación amperométrica (*amperometric titration*)
titulación biamperométrica (*biamperometric titration*)
titulación bipotenciométrica (*bipotentiometric titration*)
titulación de Karl Fischer (*Karl Fischer titration*)
voltamperometría (*voltammetry*)
voltamperometría cíclica (*cyclic voltammetry*)

Ejercicios

18-A. La determinación de Ni(II) en el nivel de los nanogramos es posible cuando se utiliza la polarografía diferencial de pulsos.[†] La adición de dimetilglioxima a un tampón de citrato de amonio estimula la respuesta del Ni(II) en un factor de 15. Algunos datos representativos son:

Ni(II)(ppb)	Corriente pico (μA)
19.1	0.095
38.2	0.173
57.2	0.258
76.1	0.346
95.0	0.429
114	0.500
132	0.581
151	0.650
170	0.721

[†] C. J. Flora y E. Neiboer, *Anal. Chem.*, **52**, 1013 (1980).

Utilice estos datos para construir una curva patrón a fin de contestar la siguiente pregunta: ¿Qué corriente se espera cuando 54 μL de solución con contenido de 10.0 ppm de Ni(II) se agregan a 5.00 mL de tampón para el análisis polarográfico?

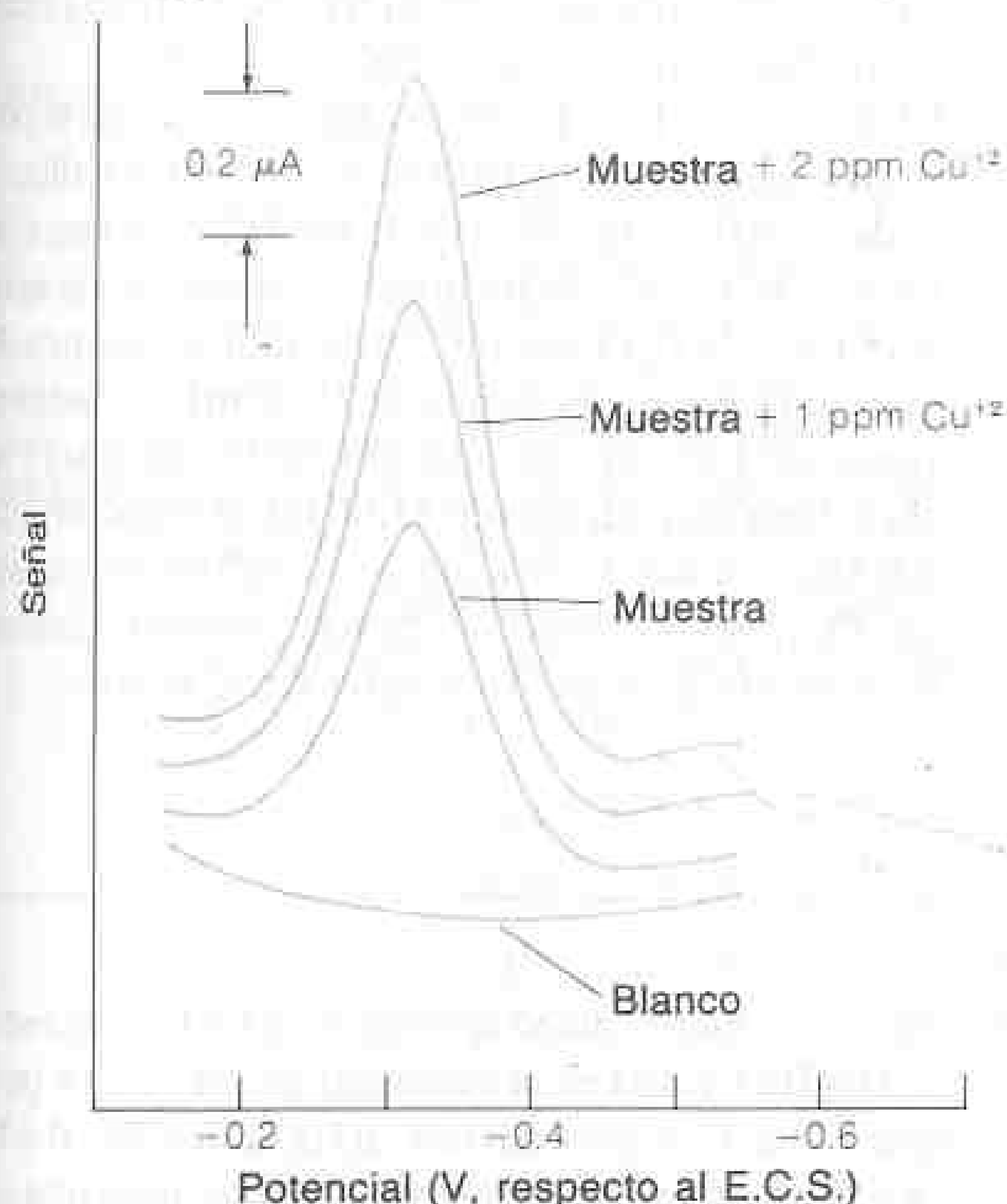
18-B. Se utiliza Cd^{2+} como patrón interno para determinar Pb^{2+} por polarografía diferencial de pulsos. La onda de reducción de Cd^{2+} se sitúa en −0.60 (±0.02) V, y la de Pb^{2+} en −0.40 (±0.02) V. Se ha verificado previamente que la razón de las alturas de los picos es proporcional a la de las concentraciones en todo el intervalo que se abarca en el experimento. Los resultados para mezclas conocidas y soluciones problemas se dan a continuación.

	Concentración M)	Corriente (μA)
CONOCIDOS		
Cd^{2+}	3.23(±0.01) × 10^{-5}	1.64(±0.03)
Pb^{2+}	4.18 (±0.01) × 10^{-5}	1.58 (±0.03)
PROBLEMA		
Cd^{2+}	?	2.00 (±0.03)
Pb^{2+}	?	3.00 (±0.03)

La segunda muestra de la tabla se preparó mezclando 25.00 (±0.05) mL de problema con 10.00 (±0.05) mL de Cd^{2+} 3.23 (±0.01) × 10^{-4} M y diluyendo a 50.00 (±0.05) mL.

(a) Sin considerar las incertidumbres, halle la concentración de Pb^{2+} en la solución problema antes de diluirla.

(b) Calcule la incertidumbre absoluta asociada a la respuesta de la pregunta (a).

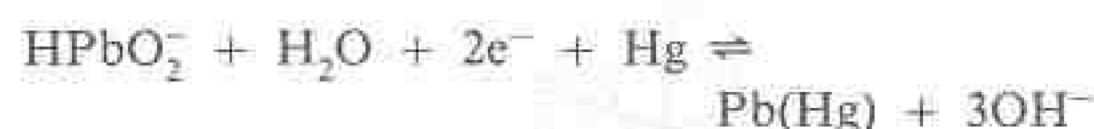


Polarogramas diferenciales de pulsos. Amplitud de modulación: 25 mV. Intervalo de goteo: 1 s. Rapidez de barrido: 2 mV/s. Obsérvese que cada barrido se encuentra desplazado verticalmente con respecto al anterior. Cuando se miden las alturas de picos con respecto al blanco, debe sustraerse el desplazamiento vertical del extremo izquierdo del barrido. [Cortesía de EG&G Princeton Applied Research Corp., Nota de Aplicaciones 151.]

18-C. Una gran cantidad de Fe(III) interfiere en la determinación polarográfica de Cu(II) debido a que el Fe(III) se reduce a potenciales menos negativos que el Cu(II) en la mayoría de los electrólitos soportes.

La onda de reducción de Fe(III) puede eliminarse agregando hidroxilamina (NH_2OH), la cual reduce Fe(III) pero no Cu(II). En la figura que sigue se muestra el polarograma diferencial de pulsos de Cu(II) en presencia de 1 000 ppm de Fe(III) con $NH_3OH^+Cl^-$ saturado como electrólito soporte. En esta determinación, cada muestra se llevó hasta el *mismo volumen final*. Calcule la concentración de la muestra de solución después de promediar las respuestas para las dos adiciones de patrón.

18-D. Los datos polarográficos de la reacción



$$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg) + 3OH^-$$

son como sigue.[†]

$E^{1/2}$ (V, respecto al E.C.S.)	$[OH^-]$ (M, OH^- libre)
−0.603	0.011
−0.649	0.038
−0.666	0.060
−0.681	0.099
−0.708	0.201
−0.734	0.448
−0.747	0.702
−0.755	1.09

La especie $HPbO_2^-$ puede tratarse como $Pb(OH)_3^-$ debido al equilibrio

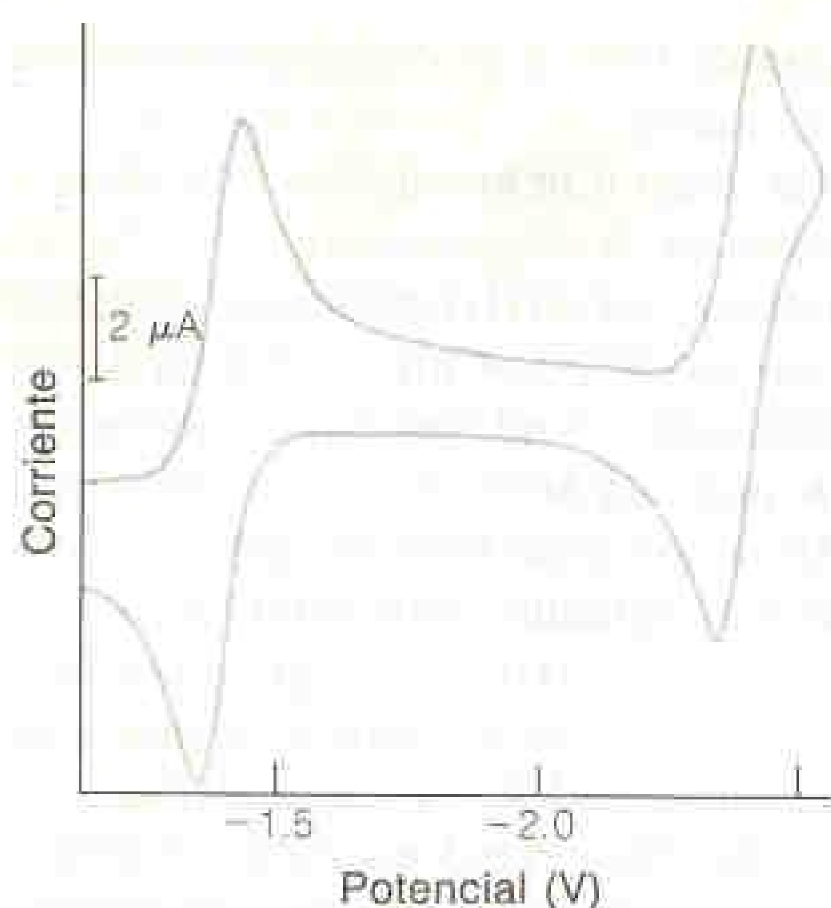
$$Pb(OH)_3^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O$$

Utilice los datos anteriores para demostrar que p = 3 en la ecuación 18-20, y halle el valor de β_3 para $Pb(OH)_3^-$. Para el Pb^{2+} libre, el valor de $E_{1/2}$ en la ecuación 18-21 es −0.41 V. Este es el potencial de media onda de la reacción $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg)$ en HNO_3 1 M.

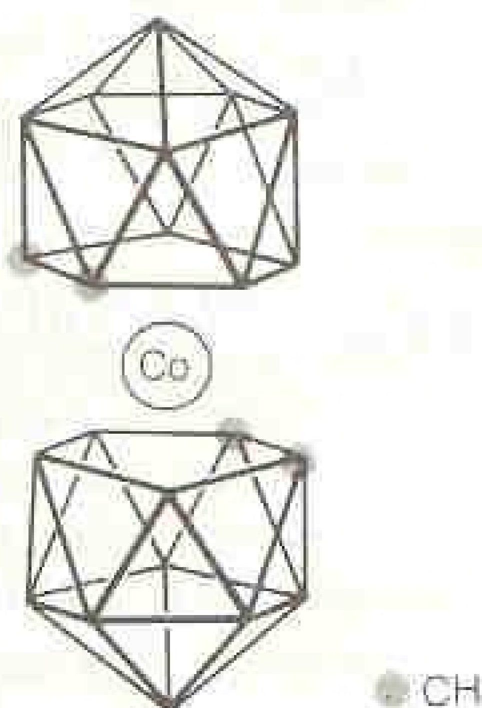
18-E. En la figura que sigue se muestra un voltamperograma cíclico para el compuesto $Co(III)(B_9C_2H_{11})_2^-$ en una solución de 1,2-dimetoxietano.

$E_{1/2}$ (V, respecto al E.C.S.)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa} - E_{pc}$(mV)
−1.38	1.01	60
−2.38	1.00	60

[†] J. J. Lingane, *Chem. Rev.* **29**, 1 (1941).



Voltamperograma cíclico de $Co(III)(B_9C_2H_{11})_2$. [W. E. Geiger, Jr., W. L. Bowden y N. El Murr, *Inorg. Chem.*, **18**, 2358 (1979).]



Proponga reacciones químicas que expliquen la existencia de cada onda. ¿Son reversibles las reacciones? ¿Cuántos electrones participan en cada etapa? Haga un esquema de los polarogramas de corriente directa y diferencial de pulsos que deben obtenerse con este compuesto.

18-F. Se ilustran las curvas de titulación amperométrica para la precipitación de Pb(II) con $Cr_2O_7^{2-}$. Para la curva (a), el potencial del electrodo de gota de mercurio es de −0.8 V respecto al E.C.S., y para la curva (b) es de 0.0 V. Interprete la forma de las dos curvas.

Curvas de titulación amperométrica. [D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists* (Nueva York: Wiley, 1974).]

18-G. Esboce la forma de la curva de titulación bipotenciométrica (*E* en función del volumen agregado) para la adición de Ce(IV) a Fe(II). Tanto el par Ce(IV) | Ce(III) como el Fe(III) | Fe(II) reaccionan reversiblemente en los electrodos de Pt.

18-H. El reactivo de Karl Fischer suele estandarizarse por titulación de agua disuelta en metanol. Una alícuota de 25.00 mL del reactivo de Karl Fischer reacciona con 34.61 mL de metanol a los que se agregan 4.163 mg de H_2O por mL. Al titular un blanco de metanol puro, un volumen de 25.00 mL de metanol consume 3.18 mL del mismo reactivo de Karl Fischer. Una suspensión (en 25.00 mL de metanol) de 1.000 g de una sal con agua de cristalización consume 38.12 mL del reactivo de Karl Fischer. Calcule el porcentaje en peso de agua en el cristal.

Problemas

A18-1. ¿Por qué el electrodo de Pt y el de Hg dan valores distintos de potencial de media onda para la reacción Cu(I) → Cu(0)? ¿Dependerá de la naturaleza del electrodo el potencial de media onda de la Reacción 18-10?

A18-2. ¿Por qué en las titulaciones amperométricas es mejor utilizar un electrodo de gota de mercurio para las reacciones catódicas y un electrodo giratorio de platino para las reacciones anódicas?

A18-3. En una solución de NH_3 1 M y NH_4Cl 1 M, se reduce Cu(II) a Cu(I) en la vecindad de los −0.3 V (respecto al E.C.S.), y Cu(I) a Cu(Hg) cerca de −0.6 V.

(a) Trace un polarograma cualitativo para una solución de Cu(I).

(b) Trace un polarograma cualitativo para una solución de Cu(II).

(c) Suponga que en lugar de Hg se utilizara Pt como electrodo de trabajo. ¿Para cuál de los dos potenciales de reducción se esperarían cambios?

A18-4. Para los datos presentados en la Tabla 18-2, $m^{2/3}t^{1/6} = 2.28\ mg^{2/3}s^{1/2}$. Calcule el coeficiente de difusión de Pb^{2+} en KNO_3 1.0 M. En esa tabla, la corriente límite está dada por la ecuación 18-8, y se utiliza la constante 6.07×10^4 por las razones expuestas en la nota al pie de la página 455.

A18-5. ¿Qué es el electrodo de Clark y cómo funciona?

A18-6. Trace gráficas que presenten las rampas de potencial utilizadas en polarografía ordinaria y en polarografía diferencial de pulsos. Indique las escalas y dimensiones de los ejes. Indique la amplitud de la modulación y represente las dos regiones entre las que se mide ΔI sobre la rampa de la polarografía diferencial de pulsos.

A18-7. ¿Por qué la polarografía diferencial de pulsos es más sensible que la de corriente directa?

A18-8. Explique cómo funciona la detección amperométrica del punto final en el experimento de la Fig. 18-12.

A18-9. A fin de preparar una solución para análisis polarográfico se mezclan con un tampón 10.0 mL de la solución problema, que contiene Al(III), y se diluyen hasta 100.0 mL. La composición final es la misma que la de la Fig. 18-8. La corriente de difusión polarográfica medida es de 2.0 μA. Utilice la curva patrón de la Fig. 18-8 para calcular la concentración de Al(III) en la solución problema. Recuerde que la solución se diluye antes de efectuar las mediciones.

A18-10. Una solución problema produce una señal polarográfica de 10.0 μA. Cuando se añade 1.00 mL de un patrón 0.050 0 M a 100.0 mL de la solución problema, la señal se incrementa hasta 14.0 μA. Utilice la fórmula de la adición de patrón, presentada como ecuación 18-18, para hallar la concentración de la solución problema inicial.

A18-11. Considere el ejemplo de los patrones internos para el caso de cloroformo y DDT de la página 467. Suponga que una mezcla que contiene $CHCl_3$ 1.00 mM y DDT 1.00 mM produce señales polarográficas conforme a la relación

$$\frac{\text{Altura de onda del } CHCl_3}{\text{Altura de onda del DDT}} = 1.40$$

Una solución problema de DDT se hace reaccionar con una pequeña cantidad de $CHCl_3$ puro para tener una concentración de $CHCl_3$ de 0.500 M, sin que cambie significativamente la concentración de la sustancia problema. Ahora las señales relativas son

$$\frac{\text{Altura de onda del } CHCl_3}{\text{Altura de onda del DDT}} = 0.86$$

Halle la concentración de DDT en la solución problema.

18-12. En el polarograma de la Fig. 18-2, la corriente de difusión es de 14 μA.
(a) Si la solución está constituida por 25 mL de Cd^{2+} 0.50 mM, calcule la fracción de Cd^{2+} reducida por minuto de circulación de la corriente.
(b) Si el intervalo de goteo es de 4 s, ¿cuántos minutos se requieren para efectuar un barrido desde −0.6 V hasta −1.2 V?
(c) ¿Cuál es el cambio, expresado en porcentaje, de la concentración de Cd^{2+} durante el barrido efectuado entre −0.6 V y −1.2 V?

18-13. Utilice la ecuación 18-11 a fin de deducir una expresión para $E_{3/4} - E_{1/4}$, donde $E_{3/4}$ es el potencial cuando $I = 3/4 I_d$ y $E_{1/4}$ corresponde a $I = 1/4 I_d$. El valor de $E_{3/4} - E_{1/4}$ se utiliza como criterio de reversibilidad de las ondas polarográficas. Si es cercano al valor calculado, la reacción probablemente es reversible.

18-14. Enseguida se presentan los datos polarográficos para la reducción de Al(III) en acetato de sodio 0.2 M a pH 4.7.† Construya una curva de calibración y determine la recta de regresión por el método de mínimos cuadrados. Calcule la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada al origen. Si una solución problema da I_d = 0.904 μA, calcule la concentración de Al(III) y estime la incertidumbre de la concentración utilizando el procedimiento descrito en la Secc. 4-4.

[Al(III)] (mM)	I_d (corregida para considerar la corriente residual)
0.009 25	0.115
0.018 5	0.216
0.037 0	0.445
0.055 0	0.610
0.074 0	0.842
0.111	1.34
0.148	1.77
0.185	2.16
0.222	2.59
0.259	3.12

18-15. Las corrientes de difusión para $CuSO_4$ que siguen se midieron a −0.6 V en NH_4Cl 2 M/NH_3 2 M.* Aplique el método de mínimos cuadrados de la Secc.

† H. H. Willard y J. A. Dean, *Anal. Chem.*, **22**, 1264 (1950).
* I. M. Kolthoff y J. J. Lingane, *Polarography*, Vol. 1. (Nueva York: Wiley, 1952), pág. 378.

4-4 a fin de estimar la molaridad y su incertidumbre para una solución problema que da $I_d = 15.6\ \mu A$.

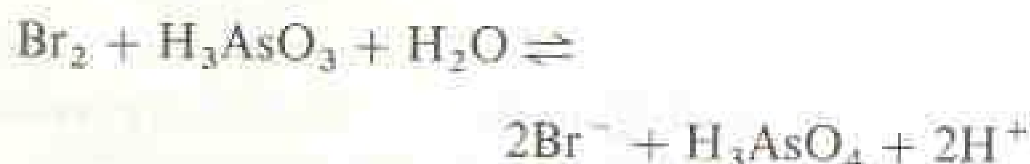
[Cu(II)] (mM)	I_d (μA)	[Cu(II)] (mM)	I_d (μA)
0.039 3	0.256	0.990	6.37
0.078 0	0.520	1.97	13.00
0.158 5	1.058	3.83	25.0
0.489	3.06	8.43	55.8

18-16. El polarograma diferencial de pulsos de 3.00 mL de una solución que contiene el antibiótico tetraciclina en acetato 0.1 M a pH 4 presenta una corriente máxima de 152 nA a un potencial de media onda de −1.05 V (respecto al E.C.S.). Después de agregarle 0.500 mL de solución de tetraciclina que contienen 2.65 ppm, la corriente aumenta hasta 206 nA. Calcule la concentración de la tetraciclina en la solución inicial, expresada en ppm.

18-17. Para efectuar determinaciones cuantitativas, puede generarse Br_2 agregando una solución patrón de BrO_3^- a un exceso de Br^- en solución ácida:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3H_2O + 3Br_2$$

Considere la titulación de As(III) con Br_2, en la que el punto final se detecta por biamperometría:



$$Br_2 + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Br^- + H_3AsO_4 + 2H^+$$

Una solución que contiene As(III) y Br^- se titula con BrO_3^- patrón. Se sabe que el par $H_3AsO_4 \mid H_3AsO_3$ no reacciona en el electrodo de Pt. Prediga la forma de la curva de titulación. Dicha curva es una gráfica de I en función del volumen de titulante agregado.

18-18. Prediga la forma de la curva de titulación bipotenciométrica para la reacción de H_3AsO_3 con I_2. Es necesario trazar la gráfica de E en función del volumen de I_2 agregado.

18-19. El amoniaco puede titularse con hipobromito, pero la reacción es un tanto lenta:

$$2NH_3 + 3OBr^- \rightleftharpoons N_2 + 3Br^- + 3H_2O$$

La titulación puede realizarse con un electrodo giratorio de Pt que se mantiene a +0.20 V (con respecto al E.C.S.) para vigilar la concentración de OBr^-:

$$\text{Cátodo:}\quad OBr^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + H_2O$$

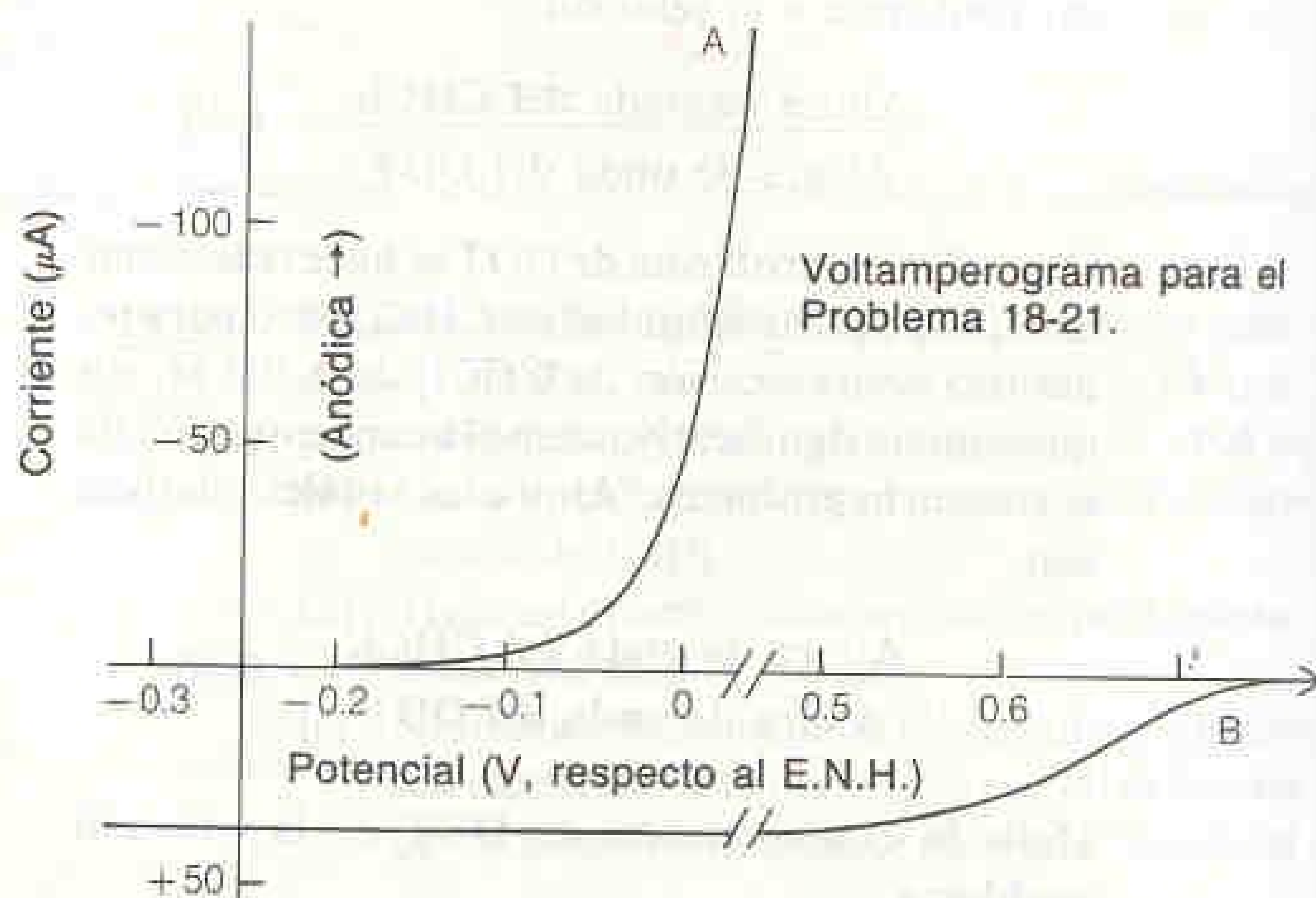
Antes del punto de equivalencia, la corriente debería ser casi nula si el OBr^- se consumiera rápidamente en la titulación. Sin embargo, la reacción de titulación es lenta y no consume la totalidad del OBr^- después de cada adición, y se observa el paso de alguna corriente. Después del punto de equivalencia, el incremento de la corriente puede extrapolarse de regreso a la corriente residual para hallar el punto final. Una solución que contiene 30.0 mL de NH_4Cl 4.43 × 10^{-5} M se titula con NaOBr en medio de $NaHCO_3$ 0.2 M, con los siguientes resultados:

OBr^- (mL)	I (μA)	OBr^- (mL)	I (μA)
0.000	0.03	0.700	1.63
0.100	1.42	0.720	2.89
0.200	2.61	0.740	4.17
0.300	3.26	0.760	5.53
0.400	3.74	0.780	6.84
0.500	3.79	0.800	8.08
0.600	3.20	0.820	9.36
0.650	2.09	0.840	10.75

Grafique la variación de la corriente en función del volumen de OBr^- y halle la molaridad de la solución de NaOBr.

18-20. El fármaco Librium produce una onda polarográfica en H_2SO_4 0.05 M caracterizada por $E_{1/2} = -0.265$ V (respecto al E.C.S.). Una muestra de 50.0 mL que contiene Librium produce una onda cuya altura es de 0.37 μA. Cuando se agregan 2.00 mL de Librium 3.00 mM, la altura de la onda aumenta hasta 0.80 μA. Halle la molaridad del Librium en la solución problema.

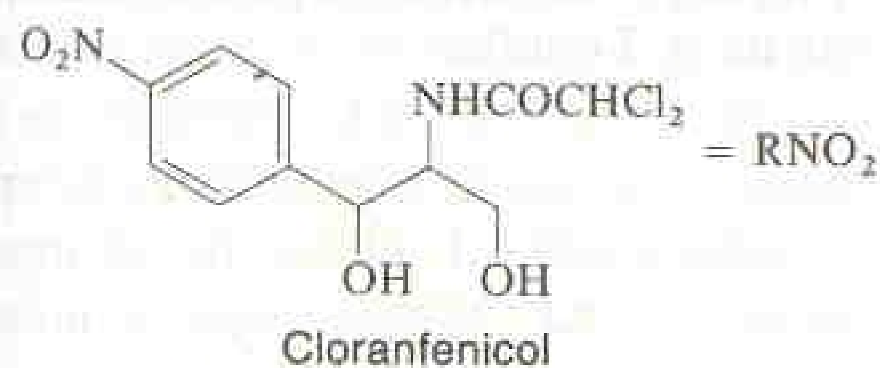
18-21. A estas alturas, el lector seguramente estará familiarizado con el sistema electroquímico en el que un alambre de cobre se encuentra sumergido en una solución de cloruro cúprico. Pero, ¿qué pasa cuando el alambre de cobre se sumerge en una solución



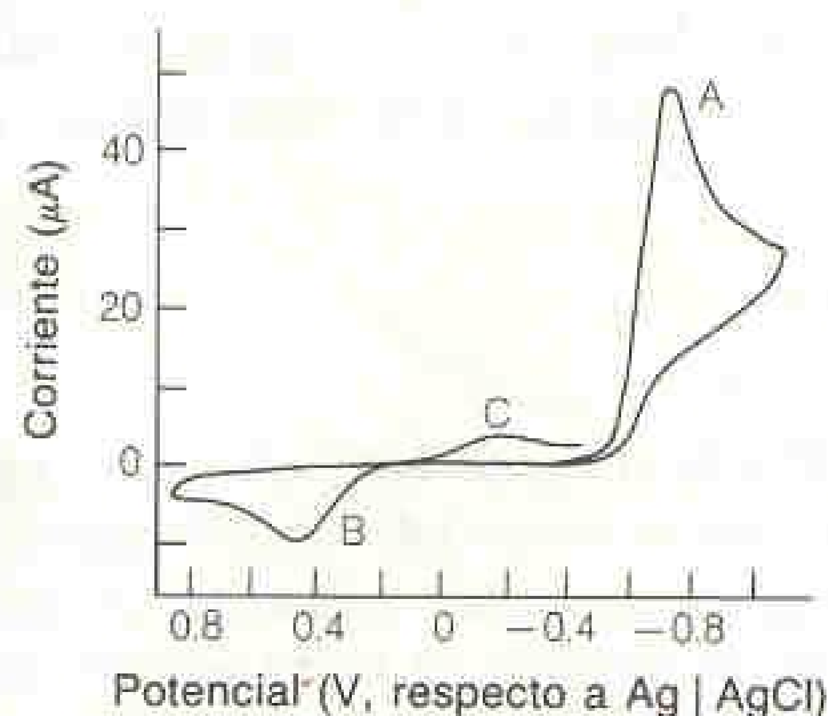
Voltamperograma para el Problema 18-21.

de cloruro férrico? Este sistema redox *mixto* puede describirse mediante los voltamperogramas que siguen.[†] La curva A representa la respuesta de un ánodo constituido por un disco giratorio de cobre, sumergido en una solución que contiene Cl^- 3 M. Para potenciales cercanos a 0 V, el cobre se oxida y se observa una corriente intensa. La curva B se obtuvo con un electrodo giratorio de platino en una solución de Cl^- 3 M que contiene Fe(III). La relación corriente-potencial que se observa experimentalmente cuando un electrodo de cobre se sumerge en una solución de Fe(III) es la misma que la suma de las curvas A y B. Grafique esta curva y estime el *potencial mixto* al que la corriente es nula. Es el potencial al que la reacción $Fe^{3+} + Cu(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cu^+$ alcanza el equilibrio.

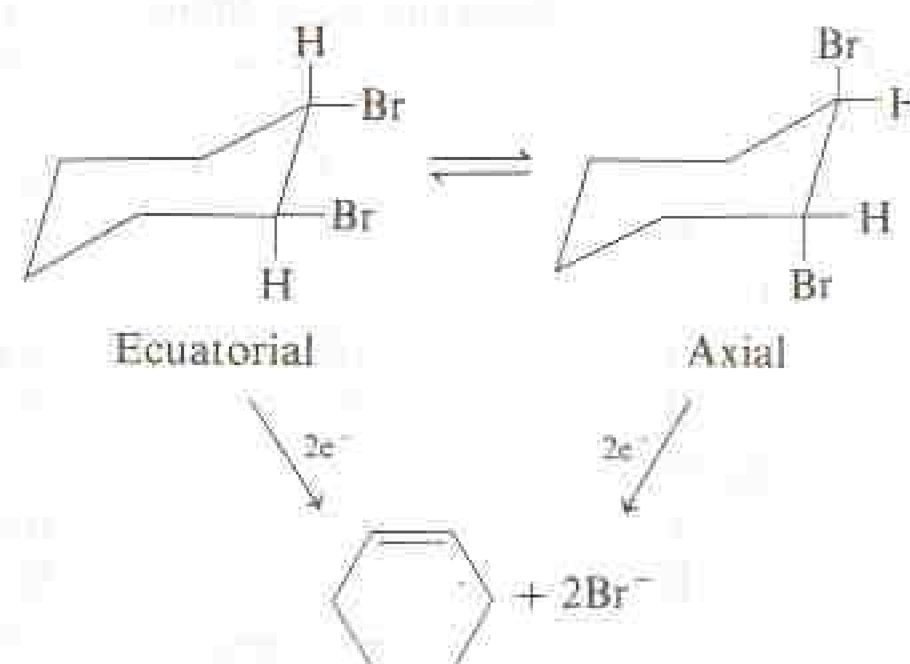
18-22. El voltamperograma cíclico del antibiótico cloranfenicol (abreviado RNO_2) se presenta a continuación. El barrido se inició a 0 V hacia potenciales negativos. La primera onda catódica, A, proviene de la reacción $RNO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow RNHOH + H_2O$. Explique lo que ocurre en los picos B y C utilizando la reacción $RNO + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons RNHOH$. ¿Por qué el pico C no se observa en el barrido inicial?

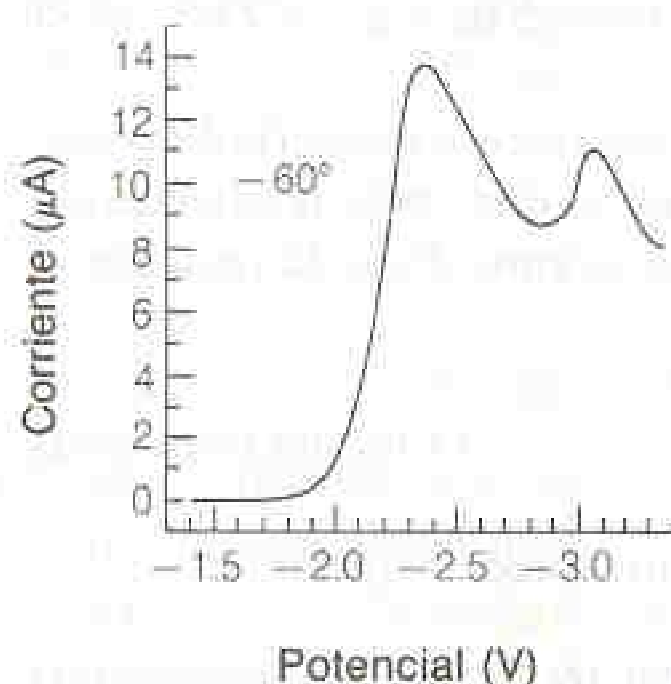


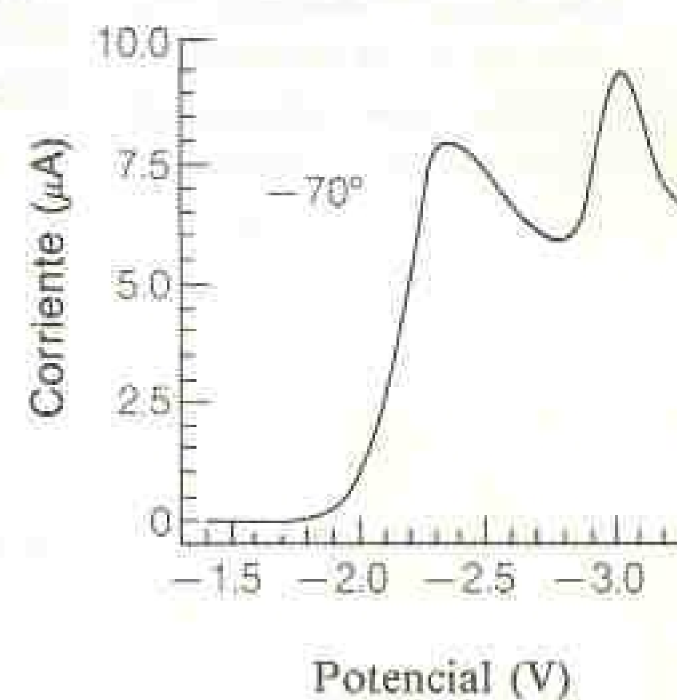
Cloranfenicol

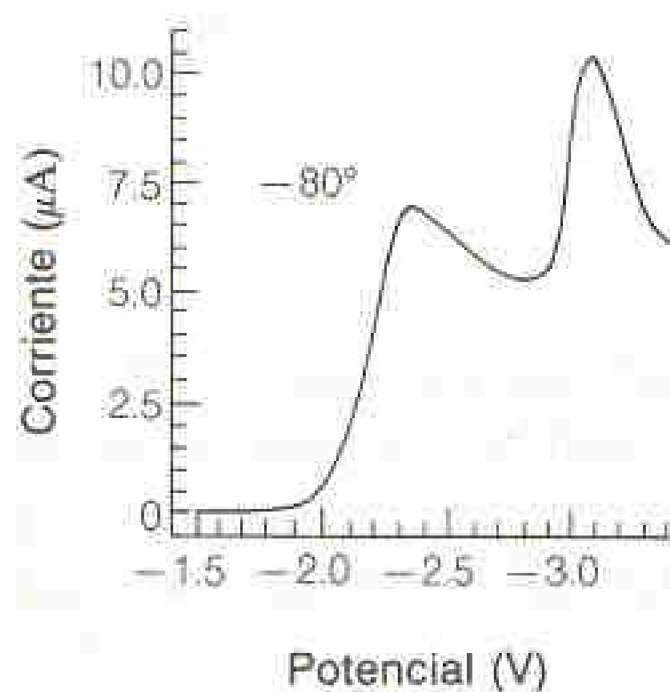


18-23. Los voltamperogramas cíclicos que se ilustran corresponden a la reducción irreversible de trans-1,2-dibromociclohexano. A la temperatura ambiente sólo se observa un pico. A baja temperatura se observan dos picos. A −60°C, el tamaño relativo del pico situado cerca de −3.1 V aumenta con la velocidad de barrido. Explique estas observaciones con el esquema que sigue:









[†] G. P. Power e I. M. Ritchie, *J. Chem. Ed.*, **60**, 1022 (1983).

18-24. Una mezcla que contiene Tl^{+}, Cd^{2+} y Zn^{2+} presenta las siguientes corrientes de difusión en dos experimentos, A y B, realizados con el mismo electrólito en momentos diferentes:

	Concentración (mM)	I_d (μA)
Tl^{+}:		
A	1.15	6.38
B	1.21	6.11
Cd^{2+}:		
A	1.02	6.48
B	?	4.76
Zn^{2+}:		
A	1.23	6.93
B	?	8.54

Calcule las concentraciones de Cd^{2+} y Zn^{2+} en el experimento B.

18-25. En el Recuadro 18-3 se presenta una serie de espectros de la *o*-tolidina en un electrodo de capa delgada ópticamente transparente. Para la reacción

$$o\text{-Tolidina (oxidada)} + ne^- \rightleftharpoons o\text{-tolidina (reducida)}$$

La ecuación de Nernst puede expresarse

$$E_{\text{aplicado}} = E' - \frac{0.059\ 16}{n} \log \frac{[\text{tolidina(reducida)}]}{[\text{tolidina(oxidada)}]}$$

donde E′ es el potencial formal de reducción en el medio utilizado para realizar el experimento. El espectro 1 es el de la forma oxidada de la *o*-tolidina. El espectro 7 es el de la forma reducida. Los espectros 2 a 6 corresponden a mezclas de las dos especies. La razón de las especies puede calcularse mediante la ley de Beer. Por ejemplo, para el espectro 4,

$$\frac{[\text{Tolidina(reducida)}]}{[\text{Tolidina(oxidada)}]} = \frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1}$$

(a) Mida el cociente [tolidina(reducida)]/[tolidina(oxidada)] mediante los máximos de absorción de las curvas 2 a 6.

(b) Grafique E_{aplicado} en función de log([tolidina(reducida)]/[tolidina(oxidada)]).

(c) Utilice esta gráfica para hallar E′ (respecto al E.C.S.). Convierta el valor obtenido a E′ (respecto al E.N.H.) mediante la relación

$$E'(\text{respecto al E.N.H.}) = E'(\text{respecto al E.C.S.}) + 0.241 \text{ V}$$

(d) Utilice la pendiente de la gráfica para calcular el número de electrones en la semirreacción. Proponga una estructura para la forma oxidada de la *o*-tolidina.

† Si el lector no está familiarizado con la ley de Beer, puede estudiar este tema en las Seccs. 19-1 y 19-2.

19 Espectrofotometría

El término **espectrofotometría** se refiere al uso de la luz para medir las concentraciones de sustancias químicas. En este capítulo se consideran los principios fundamentales de la absorción y la emisión de luz por las moléculas, y la forma en que estos procesos se utilizan en el análisis cuantitativo.

19-1 PROPIEDADES DE LA LUZ

Es conveniente describir la luz en términos tanto de partículas como de ondas. Las ondas de luz están constituidas por campos eléctrico y magnético oscilantes, perpendiculares entre sí. En la Fig. 19-1 se presenta el esquema de una onda *polarizada en un plano*. En esta figura, el campo eléctrico se sitúa en el plano xy, y el campo magnético en el plano xz. La **longitud de onda,** λ, es la distancia entre cresta y cresta de una onda. La **frecuencia,** ν, es el número de oscilaciones completas de la onda cada segundo. La unidad de frecuencia es el segundo recíproco, s^{-1}. Una oscilación por segundo es igual a un **hertz** (Hz). Por lo tanto, se dice que una frecuencia de 10^6 s^{-1} es igual a 10^6 Hz, o sea un *megahertz* (MHz).

El campo eléctrico de la luz *polarizada en un plano* está confinado a un solo plano. Normalmente, la luz no polarizada tiene componentes del campo eléctrico en todos los planos.

La relación entre la frecuencia y la longitud de onda es

$$\boxed{\lambda\nu = c} \qquad (19\text{-}1)$$

donde c es la velocidad de la luz ($2.997\,924\,58 \times 10^8$ m/s en el vacío). En cualquier medio distinto del vacío, la velocidad de la luz es igual a c/n, donde n es el índice de refracción del medio de que se trate. Puesto que n es siempre ≥ 1, la luz se propaga más lentamente en un medio material que en el vacío. Cuando

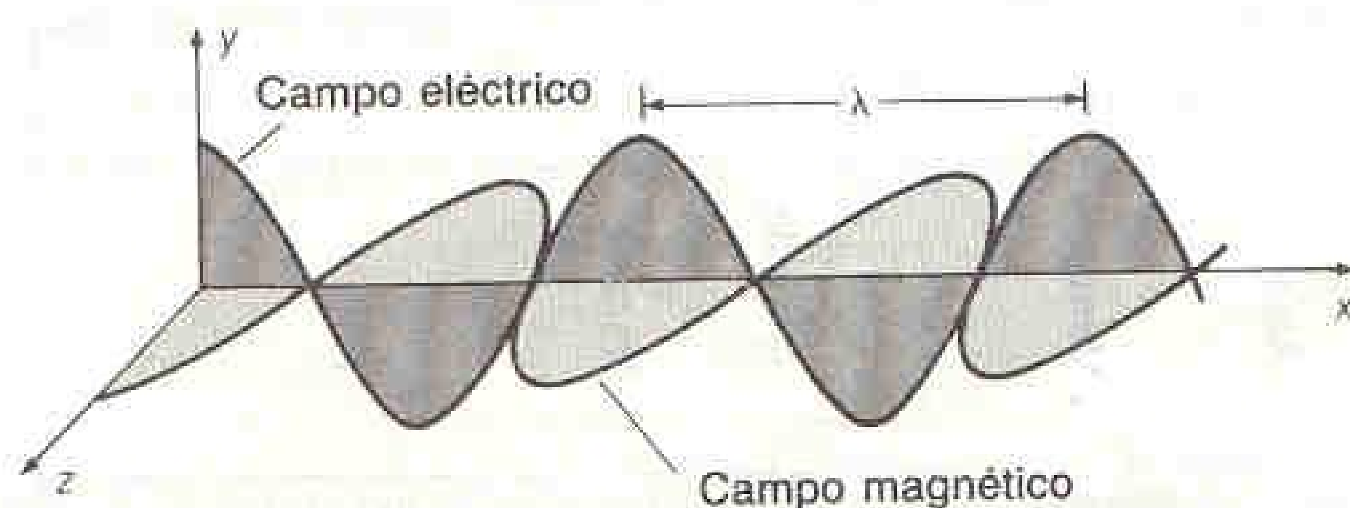


Figura 19-1
Radiación electromagnética con longitud de onda λ, polarizada en un plano y que se propaga a lo largo del eje x.

la luz pasa de un medio a otro cuyo índice de refracción es mayor, su frecuencia no varía pero su longitud de onda disminuye.

Desde el punto de vista energético, es más conveniente considerar a la luz constituida por partículas llamadas *fotones*. Cada fotón tiene una energía E, la cual está dada por

Ecuaciones fundamentales:

$\lambda\nu = c$

$E = h\nu$

$$\boxed{E = h\nu} \qquad (19\text{-}2)$$

donde h es la **constante de Planck** ($= 6.626\,075\,5 \times 10^{-34}$ J.s). Un mol de fotones constituyen un *einstein*.

La ecuación 19-2 establece que la energía es proporcional a la frecuencia. Combinando las ecuaciones 19-1 y 19-2 es posible escribir

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad (19\text{-}3)$$

donde $\tilde{\nu}$ es igual a $1/\lambda$ y se denomina **número de onda.** Se observa que la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda y directamente proporcional al número de onda. La luz roja, cuya longitud de onda es mayor que la de la luz azul, transporta en consecuencia menos energía que esta última. La unidad SI para el número de onda es el metro recíproco, m^{-1}. Sin embargo, en la bibliografía química la unidad más comúnmente usada es el cm^{-1}. Las regiones más importantes del **espectro electromagnético** se presentan en la Fig. 19-2. Sus nombres resultan de la evolución histórica de las ciencias físicas. Al pasar de una región a otra del espectro no se encuentran discontinuidades en las propiedades de las radiaciones.

Luz ultravioleta, ozono y clorofluoroalcanos: El ozono (O_3) presente en la estratosfera absorbe radiación ultravioleta (uv), por lo que protege a los seres vivos contra los efectos nocivos de esta última, como el cáncer de piel. Los clorofluoroalcanos, como el gas Freón 12 empleado en refrigeradores, aparatos de aire acondicionado y latas de aerosol, se difunden a la estratosfera, donde catalizan la descomposición del ozono:

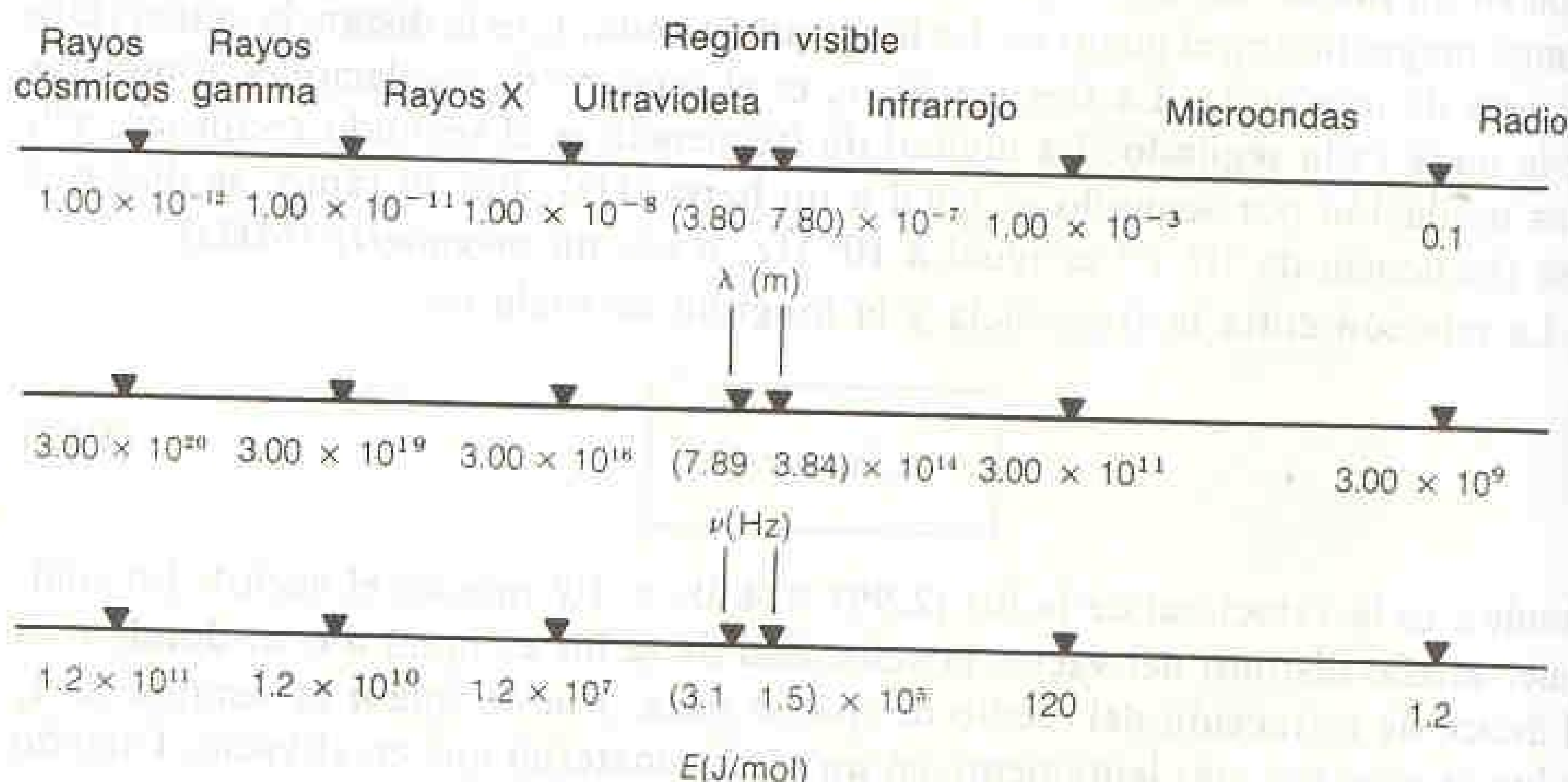
$$\underset{\text{Freón 12}}{CCl_2F_2} \xrightarrow{\text{luz}} CClF_2 + Cl$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$ClO \xrightarrow{\text{luz}} Cl + O$$

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2$$

En esta cadena de reacciones, un solo átomo de Cl puede destruir 10^5 moléculas de O_3. Actualmente se realiza un esfuerzo mundial para hallar sustitutos de los clorofluoroalcanos, a fin de proteger la capa de ozono de la Tierra.



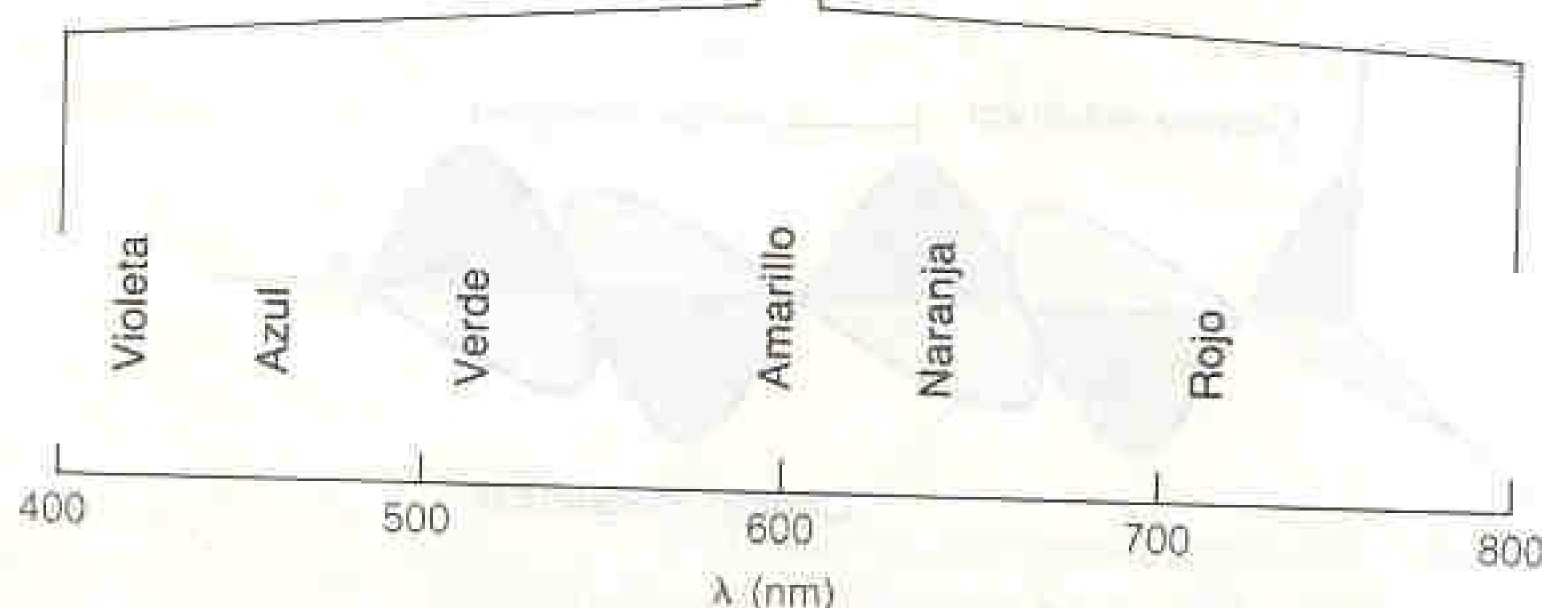


Figura 19-2
El espectro electromagnético. Las unidades de longitud de onda en la porción visible del espectro son nanometros (1 nm = 10^{-9}M). Las definiciones de las distintas regiones son las recomendadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [H. A. Willis y J. C. Rigg, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 105 (1985)].

Debe observarse que la radiación visible (luz), la que el ojo humano puede detectar, sólo representa una fracción muy pequeña del espectro electromagnético.

19-2 ABSORCIÓN DE LA LUZ

Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se incrementa. Se dice que la molécula pasa a un **estado excitado** (Fig. 19-3). Si una molécula emite un fotón, su energía disminuye. El estado de menor energía de una molécula se llama **estado basal** o **fundamental.**

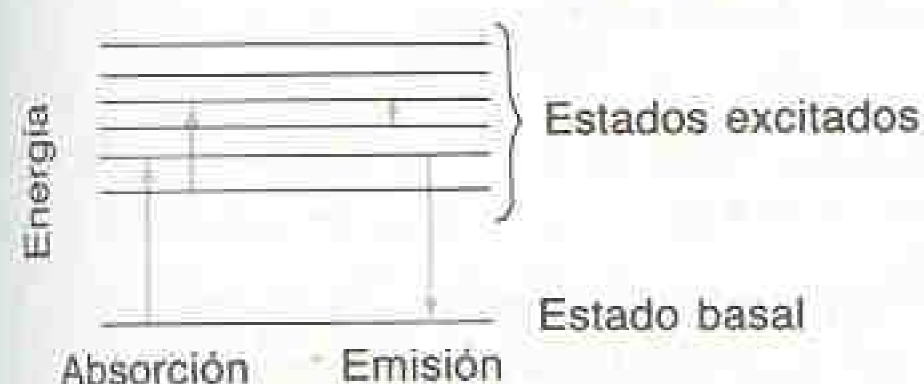


Figura 19-3
La absorción de luz incrementa la energía de una molécula. La emisión de luz reduce su energía.

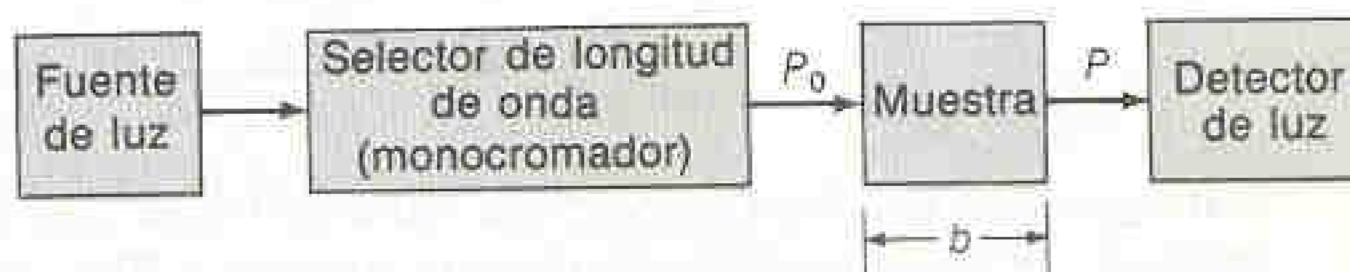


Figura 19-4
Esquema que ilustra el principio de la medición espectrofotométrica.

Cuando una muestra absorbe luz, la **potencia radiante** del haz de luz disminuye. La potencia radiante, P, se evalúa como energía por segundo por unidad de área del haz de luz. En la Fig. 19-4 se ilustra un experimento rudimentario de espectrofotometría. La luz se hace pasar por un **monocromador** (un prisma, una rejilla de difracción o un filtro) para aislar una sola longitud de onda. Esta última, de potencia radiante P_0, incide sobre una muestra de espesor b. La potencia radiante del haz emergente es P; la muestra puede absorber una fracción de la luz, de manera que $P \leq P_0$.

La luz *monocromática* consiste en luz de un solo color (una sola longitud de onda).

La **transmitancia,** T, se define como la fracción de la luz incidente que sale de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \tag{19-4}$$

Por lo tanto, T varía de cero a uno. La *transmitancia porcentual* es simplemente $100 \cdot T$ y varía entre cero y 100%. Una magnitud física más útil es la **absorbancia**, que se define como

$$A = \log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \tag{19-5}$$

Relación entre transmitancia y absorbancia:

P/P_0	%T	A
1	100	0
0.1	10	1
0.01	1	2

Cuando no se absorbe luz, $P = P_0$ y entonces $A = 0$. Cuando se absorbe 90% de la luz, 10% de ella se transmite y $P = P_0/10$. Con esto se tiene $A = 1$. Cuando sólo se transmite el 1% de la luz, $A = 2$. La absorbancia también se llama a veces *densidad óptica,* que se abrevia DO y en ocasiones se representa por E.

La importancia de la absorbancia estriba en que es directamente proporcional a la concentración de especie absorbente en la muestra:

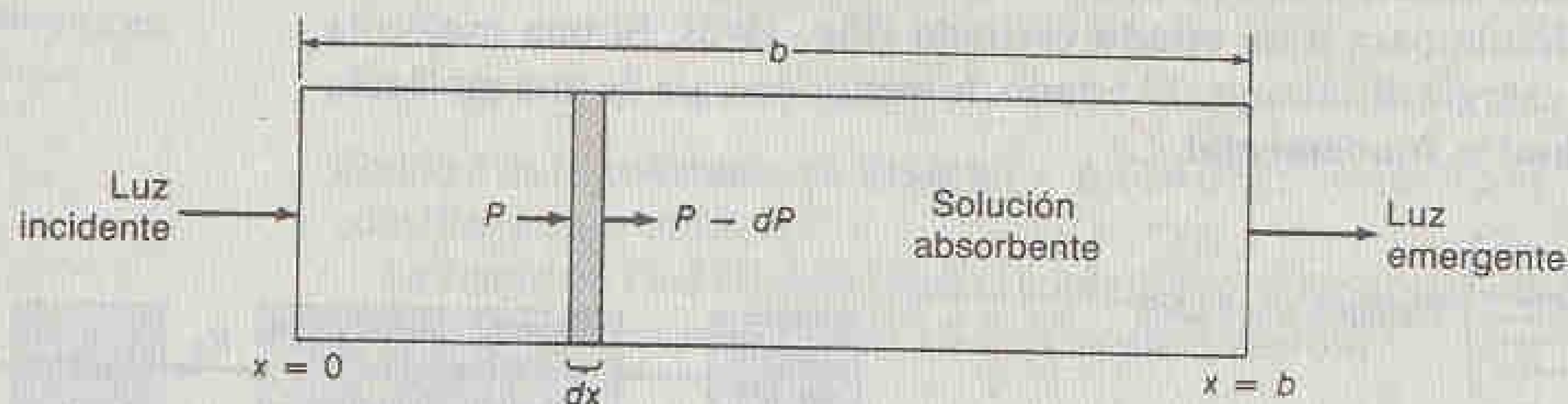
$$\boxed{A = \varepsilon bc} \tag{19-6}$$

Ley de Beer: $A = \varepsilon bc$.

La ecuación 19-6, fundamental para aplicar la espectrofotometría en química analítica, se denomina ley de Beer-Lambert, o simplemente **ley de Beer.** La absorban-

Recuadro 19-1 ¿POR QUÉ HAY UNA RELACIÓN LOGARÍTMICA ENTRE TRANSMITANCIA Y CONCENTRACIÓN?

La ley de Beer (ecuación 19-6) establece que la *absorbancia* de una muestra es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente. La fracción de luz que pasa a través de la muestra (la *transmitancia*) se relaciona de manera logarítmica y no lineal con la concentración de la muestra. ¿Por qué es esto?



Imaginemos una luz con potencia radiante P que pasa a través de una capa infinitesimalmente delgada, cuyo espesor es dx. La disminución de la potencia (dP) es proporcional a la potencia incidente (P), a la concentración de especie absorbente (c) y al espesor (dx):

$$dP = -\beta P c\, dx$$

donde β es una constante de proporcionalidad. La ecuación anterior puede reagruparse e integrarse con facilidad:

$$-\frac{dP}{P} = \beta c\, dx$$

$$-\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx$$

Los límites de integración son $P = P_0$ para $x = 0$ y $P = P$ para $x = b$. Al evaluar las integrales se obtiene

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta c b$$

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta c b$$

Finalmente, convirtiendo ln a log mediante la relación $\ln z = (\ln 10)(\log z)$,

$$\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \underbrace{\left(\frac{\beta}{\ln 10}\right)}_{\text{Una constante}} cb$$

o bien

$$A = \varepsilon c b$$

que, sorpresivamente, es la ley de Beer.

La relación logarítmica entre P_0/P y la concentración resulta del hecho de que, en cada porción infinitesimal del volumen total, *la disminución en potencia es proporcional a la potencia incidente en esa porción*. A medida que la luz atraviesa la muestra, disminuye la caída de potencia en cada capa consecutiva, puesto que la magnitud de la potencia incidente que llega a cada capa va decreciendo.

En el Recuadro 19-1 se explica por qué la absorbancia, no la transmitancia, es proporcional a la concentración.

cia, A, es adimensional. La concentración de la muestra, c, suele expresarse en moles por litro (M). La longitud del trayecto óptico, b, se expresa comúnmente en centímetros. La cantidad ε (letra griega épsilon) se llama **absortividad molar** (o, anteriormente, *coeficiente de extinción*) y sus unidades son $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ (puesto que el producto εbc debe ser adimensional). La absortividad molar es la propiedad característica de las sustancias que indica cuánta luz se absorbe a una longitud de onda dada.

La ecuacioón 19-6 se puede escribir

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda bc \tag{19-7}$$

debido a que los valores de A y ε dependen de la longitud de onda de la luz. La cantidad ε es simplemente un coeficiente de proporcionalidad entre la absorbancia y el producto bc. A mayor ε, mayor es A. Un **espectro de absorción** es una gráfica que indica en qué forma A (o ε) depende de la longitud de onda. La Demostración 19-1 ilustra el significado de un espectro de absorción y varios ejemplos de espectros.

La parte de la molécula a la que se debe la absorción de la luz se llama **cromóforo.** Cualquier sustancia que absorba luz visible se verá coloreada cuando refleje la luz blanca o cuando ésta se transmita por ella. La sustancia absorbe ciertas longitudes de onda de la luz blanca, y el ojo humano detecta las longitudes de onda no absorbidas (reflejadas). En la Tabla 19-1 se presenta una guía de colores aproximada. Se dice que el color observado es el *complementario* del color que se absorbe. Por ejemplo, el azul de bromofenol presenta un máximo de absorbancia visible a 614 nm, y su color observado es azul.

El color de una solución es el complemento del color de la luz que absorbe.

Motivos por los que Falla la Ley de Beer

La ley de Beer establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de las especies absorbentes. Esto se verifica muy bien en el caso de soluciones diluidas (≤ 0.01 M) de la mayoría de las sustancias. Las fallas aparentes de la ley de Beer en soluciones con concentraciones más altas pueden atribuirse a cambios en las especies absorbentes o en las propiedades de la solución.

La ley de Beer se aplica a soluciones diluidas en las cuales la especie absorbente no participa en un equilibrio dependiente de la concentración.

Tabla 19-1
Colores de la luz visible

Longitud de onda de máxima absorción (nm)	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-verde
420-440	Azul-violeta	Amarillo
440-470	Azul	Anaranjado
470-500	Verde-azul	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Amarillo-verde	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-violeta
580-620	Anaranjado	Azul
620-680	Rojo	Verde-azul
680-780	Púrpura	Verde

Conforme una solución se vuelve más concentrada, las moléculas de soluto interactúan entre sí debido a su proximidad. Cuando una molécula interactúa con otra, es probable que cambien las propiedades eléctricas de ambas (incluyendo la absorción de luz). De ello resulta que la gráfica de absorbancia en función de la concentración deja de ser una línea recta. En el caso excepcional de una solución muy concentrada, el soluto se *convierte* en el solvente. Es claro que no puede esperarse que las propiedades eléctricas de una molécula sean las mismas en diferentes solven-

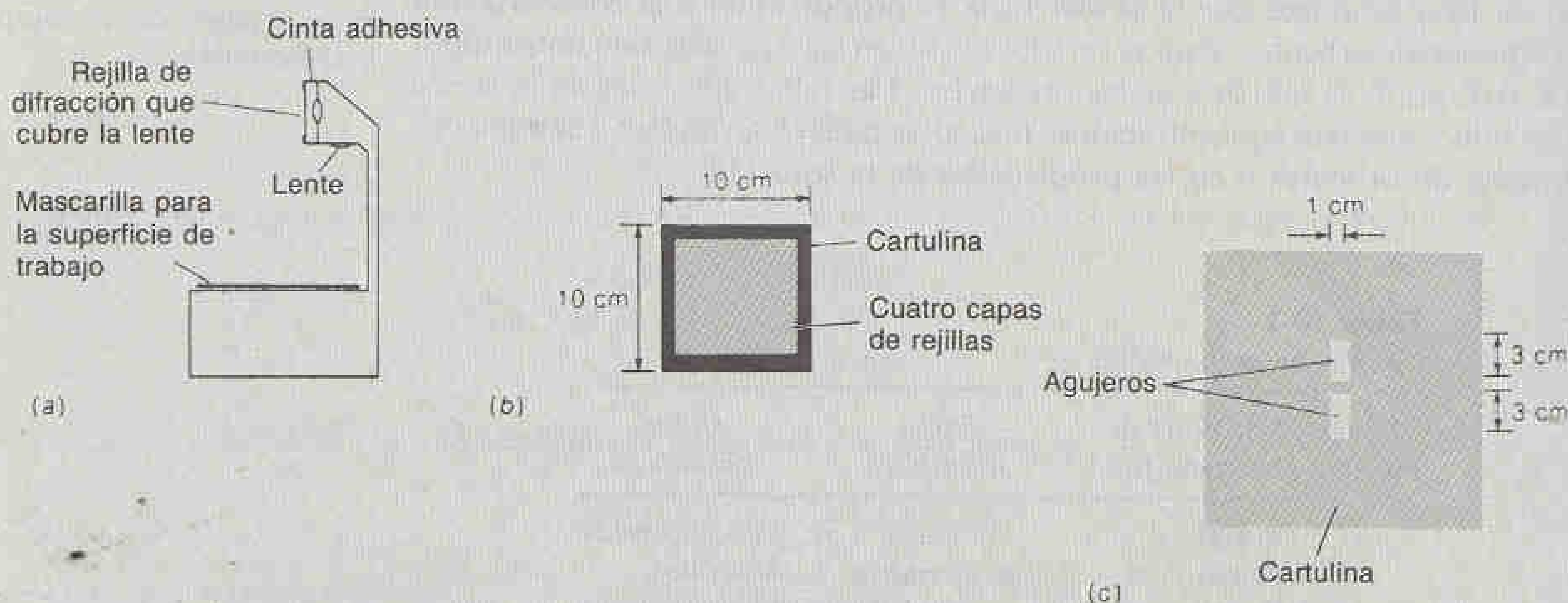
tes.[†] En algunos casos, solutos que no absorben pueden interactuar con las especies absorbentes y modificar la absortividad aparente.

La interacción física de dos solutos es sólo un caso de equilibrio químico (la asociación de dos solutos) que afecta la absorbancia observada. Otro caso aún más simple es el de un electrólito débil, por ejemplo un ácido débil. En solución concentrada predomina la forma no disociada, HA, del ácido. Conforme se diluye la solución, la disociación se incrementa. Si la absortividad de A^- no es la misma que la de HA, la solución aparenta alejarse de la ley de Beer a medida que se diluye.

[†] La absorbancia aparente también depende del índice de refracción, n, de la solución. Para concentraciones de soluto suficientemente altas, el índice de refracción cambia y la variación de la absorbancia parece no obedecer la ley de Beer. La dependencia de la absorbancia respecto al índice de refracción está dada por $A = \varepsilon bcn/(n^2 + 2)^2$.

Demostración 19-1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN[†]

El espectro de la radiación visible puede proyectarse en un cuarto oscuro sobre una pantalla de la siguiente manera. Se montan cuatro capas de rejillas de difracción de plástico[‡] sobre un trozo de cartulina que tenga una ventana cuadrada suficientemente grande para abarcar la lente de un retroproyector.



(a) Retroproyector. (b) Rejilla de difracción montada en un trozo de cartulina. (c) Máscara para el plano de trabajo.

Cuando se enciende la lámpara, la imagen blanca de cada ranura se proyecta sobre el centro de la pantalla. Al lado de cada imagen aparece un espectro visible. Al poner un vaso con solución coloreada encima de una ranura, puede verse su color proyectado sobre la pantalla en el lugar donde se observaba la imagen blanca. El espectro del lado de la imagen pierde su intensidad en regiones donde las especies coloreadas absorben luz.

En la Lámina 13A se muestran el espectro de la luz blanca y el espectro de absorción de tres diferentes soluciones coloreadas. El dicromato de potasio, el cual aparece anaranjado o amarillo, absorbe a las longitudes de onda del azul. El azul de bromofenol absorbe a las longitudes de onda del rojo y es azul a nuestros ojos. La absorción de fenolftaleína se localiza cerca del centro del espectro visible. Para fines de comparación, el espectro de estas tres soluciones se registró con un espectrofotómetro, y se muestra en la Lámina 13B.

Este mismo montaje puede utilizarse para demostrar la fluorescencia y las propiedades de los colores.[†]

[†] D. H. Alman y F. W. Billmeyer, Jr., *J. Chem. Ed.*, **53**, 166 (1976). Otro enfoque de la espectroscopía puede consultarse en F. H. Juergens, *J. Chem. Ed.*, **65**, 266, 1006 (1988).

[‡] Todo lo que se requiere es una rejilla de difracción económica de plástico, de 8½ × 11 pulgadas, que puede obtenerse de Edmund Scientific Co., 5975 Edscorp Building, Barrington, N.J. 08007, Cat. no. 40, 267.

19-3 ¿QUÉ PASA CUANDO UNA MOLÉCULA ABSORBE LUZ?

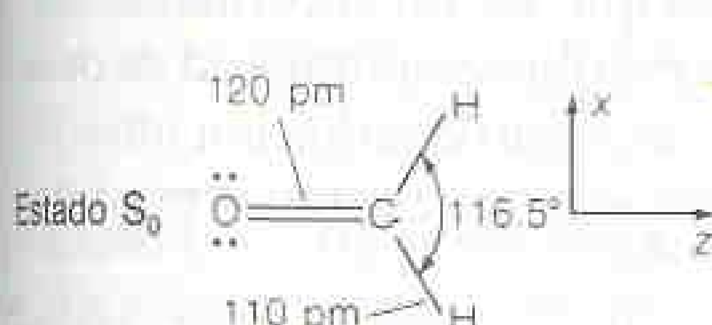
Cuando una molécula absorbe luz, necesariamente pasa a un *estado excitado* de mayor energía (Fig. 19-3). Por el contrario, cuando una molécula emite un fotón, su energía disminuye necesariamente en una cantidad igual a la del fotón. Consideremos ahora el proceso físico asociado a la absorción y emisión de radiación.

Estados Excitados de las Moléculas

Como ejemplo concreto, consideremos la molécula de formaldehído, cuya estructura se muestra en la Fig. 19-5a. En su estado basal, la molécula es planar, con un doble enlace entre el carbono y el oxígeno. Con base en la descripción electrónica más simple del formaldehído, es de esperar que dos pares de electrones no enlazantes se localicen en el átomo de oxígeno. La doble ligadura consta de un enlace sigma entre el carbono y el oxígeno y un enlace pi formado por los orbitales atómicos $2p_x$ (hacia fuera del plano) del carbono y el oxígeno.

Estados Electrónicos del Formaldehído

En la Fig. 19-6 se presenta el diagrama de orbitales moleculares de la capa de valencia del formaldehído. Los contornos marcan la densidad electrónica en los diferen-



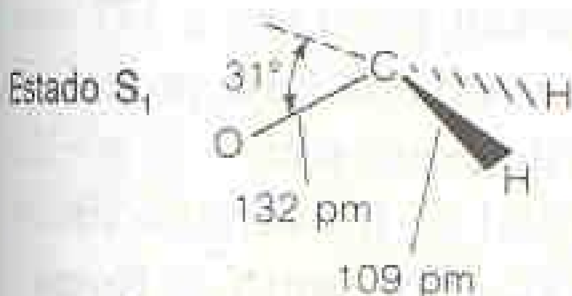


Figura 19-5
Configuración geométrica del formaldehído. (a) Estado basal. (b) Estado singulete, de más bajo nivel de excitación.

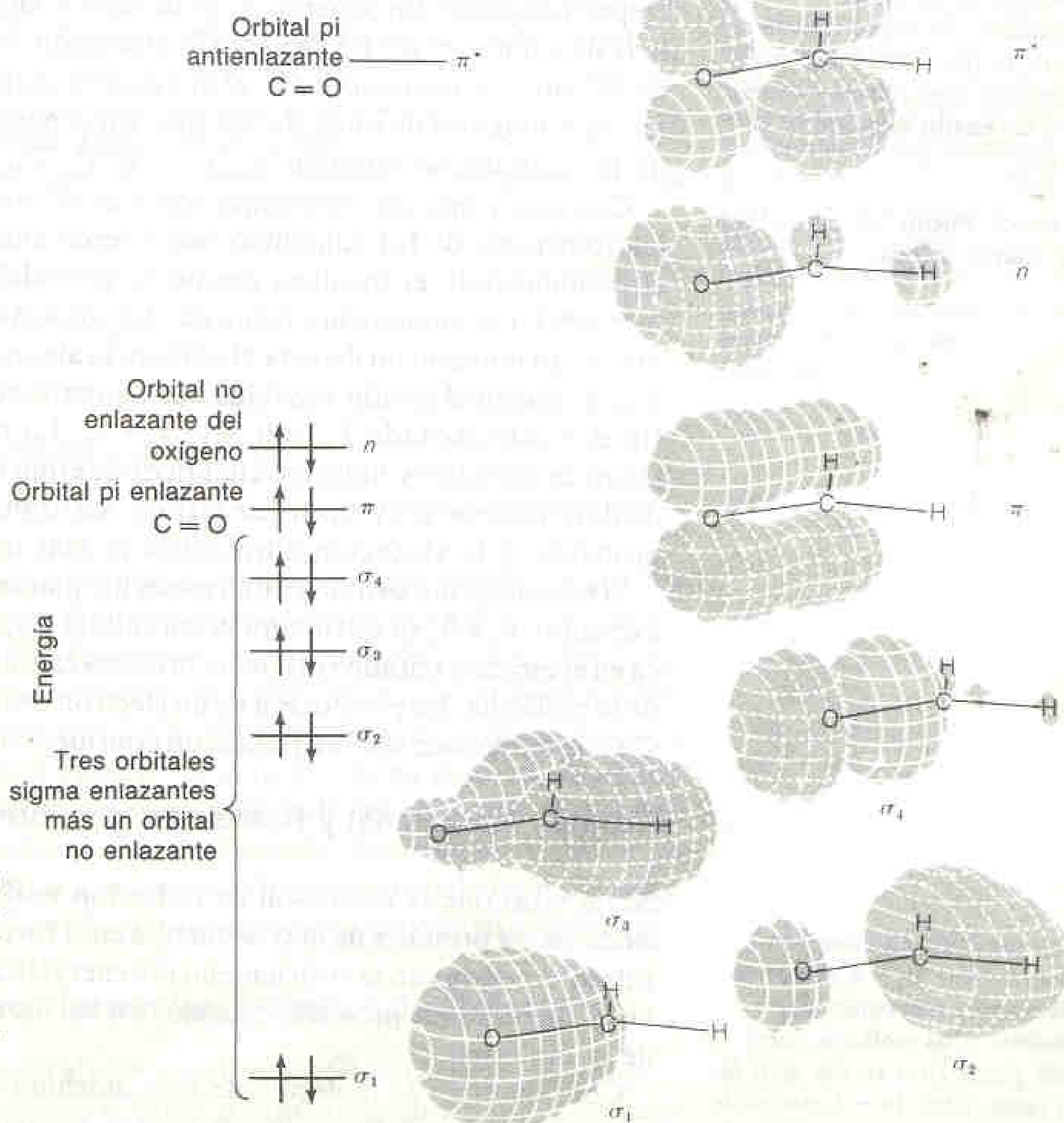


Figura 19-6
Diagrama de orbitales moleculares del formaldehído, que ilustra los niveles de energía, y una representación de los orbitales. [Representación de los orbitales de W. L. Jorgensen y L. Salem, *The Organic Chemists Book of Orbitals* (Nueva York: Academic Press, 1973).]

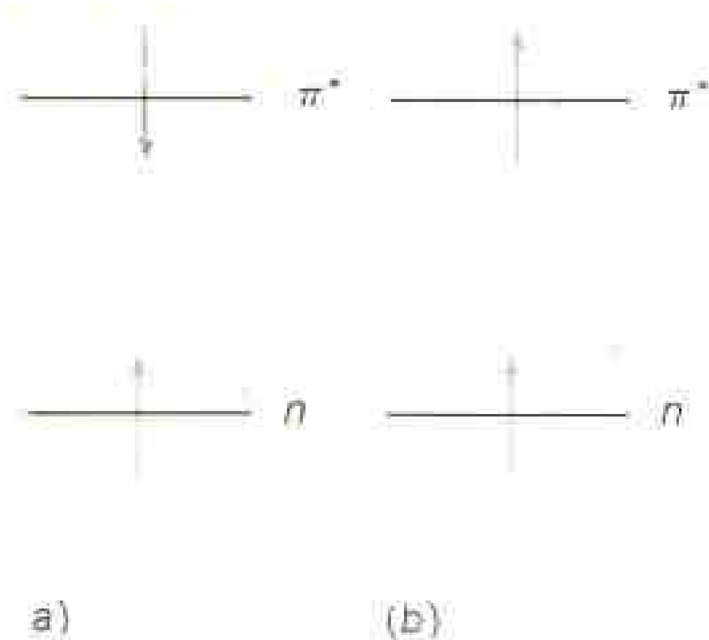


Figura 19-7
Diagrama que muestra los dos estados electrónicos posibles originados en una transición $n \rightarrow \pi^*$. (a) Estado de singulete excitado, S_1. (b) Estado de triplete excitado, T_1.

tes orbitales moleculares. Los **orbitales moleculares** representan la distribución de los electrones en una molécula, de la misma manera que los *orbitales atómicos* representan la distribución de electrones en un átomo. En el diagrama de orbitales moleculares del formaldehído, uno de los orbitales no enlazantes del oxígeno se combina con los tres orbitales sigma de enlace. Estos cuatro orbitales se designan σ_1 a σ_4 en la Fig. 19-6, y están ocupados cada uno por un par de electrones con espines (*spins*) opuestos (números cuánticos de espín = $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$). A mayor energía se encuentra un orbital pi (π) enlazante ocupado, formado por los orbitales atómicos p_y del carbono y el oxígeno. El orbital de mayor energía que se encuentra ocupado es el orbital no enlazante (n), formado principalmente por el orbital atómico $2p_x$ del oxígeno. El orbital ocupado de menor energía es el orbital pi de antienlace (π^*). Un electrón en este orbital provoca repulsión en vez de atracción entre los átomos de carbono y oxígeno.

En una **transición electrónica**, un electrón de un orbital molecular se mueve a otro orbital, con un consecuente aumento o disminución en la energía de la molécula. La transición electrónica de menor energía en el formaldehído implica la promoción de un electrón no enlazante (n) al orbital pi de antienlace (π^*). Dependiendo del número cuántico de espín en el estado excitado, hay de hecho dos posibles transiciones (Fig. 19-7). El estado en el cual los espines son opuestos ($+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) se llama **estado singulete.** Si los dos electrones tienen el mismo número cuántico de espín ($+\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$), el estado excitado se denomina **estado triplete.**

Los términos *singulete* y *triplete* se utilizan debido a que, en presencia de un campo magnético, un estado triplete se divide en tres diferentes niveles de energía muy cercanos entre sí, pero un estado singulete no se divide.

Los estados excitados singulete y triplete de menor energía se llaman S_1 y T_1, respectivamente. En general, T_1 es de menor energía que S_1. En el formaldehído, la transición $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ requiere la absorción de luz visible con longitud de onda de 397 nm. La transición $n \rightarrow \pi^*(S_1)$ ocurre cuando se absorbe radiación ultravioleta con longitud de onda de 355 nm. En general, los estados excitados más altos de la molécula se designan S_2, S_3,..., y T_2, T_3,...

A menor longitud de onda de la luz, mayor energía.

Con una transición electrónica cerca de 397 nm, podría esperarse que el color de las soluciones de formaldehído fuera verde amarillento (Tabla 19-1). De hecho, el formaldehído es incoloro porque la probabilidad de que ocurra la transición $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ es sumamente pequeña. La solución absorbe tan poca luz a 397 nm, que el ojo humano no detecta absorbancia alguna. La razón de esta baja probabilidad es que en el estado basal los dos números cuánticos de espín son $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. En el estado excitado T_1, son $+\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$. La probabilidad de un cambio simultáneo de orbitales y números cuánticos de espín es muy baja. Por tanto, el formaldehído absorbe muy poca luz visible. La transición $n \rightarrow \pi^*(S_1)$ es mucho más probable, y la absorción ultravioleta es más intensa.

Si bien el formaldehído es una molécula planar en su estado basal, en sus estados excitados T_1 y S_1 su estructura es piramidal (Fig. 19-5). La distribución electrónica en el estado excitado realmente provoca cambios en la configuración geométrica de la molécula. La promoción de un electrón de un orbital no enlazante a un orbital C-O de antienlace también causa un considerable alargamiento de la unión C—O.

Estados Vibracional y Rotacional del Formaldehído

Se ha visto que la absorción de radiación visible o ultravioleta puede promover electrones a orbitales de mayor energía en el formaldehído. La radiación infrarroja y de microondas no es suficientemente energética para inducir transiciones electrónicas, pero puede provocar cambios en los movimientos vibracional y rotacional de la molécula.

Una molécula no lineal con n átomos tiene $3n - 6$ modos de vibración y tres rotaciones posibles. Una molécula lineal sólo puede girar en dos ejes; por lo tanto, tiene $3n - 5$ modos de vibración y dos rotaciones.

Consideremos la molécula de formaldehído como un conjunto de cuatro átomos. Cada átomo puede moverse en el espacio en la dirección de los tres ejes,

de manera que la molécula completa puede moverse en $4 \times 3 = 12$ formas diferentes. Se dice que el formaldehído tiene 12 *grados de libertad*. Tres de ellos corresponden simplemente a la traslación de la molécula entera en las direcciones x, y, z. Otros tres corresponden a la rotación sobre los ejes x, y, z de la molécula. Los otros seis grados de libertad que quedan corresponden a las vibraciones de la molécula. En la Fig. 19-8 se muestran las seis posibles clases de vibración del formaldehído.

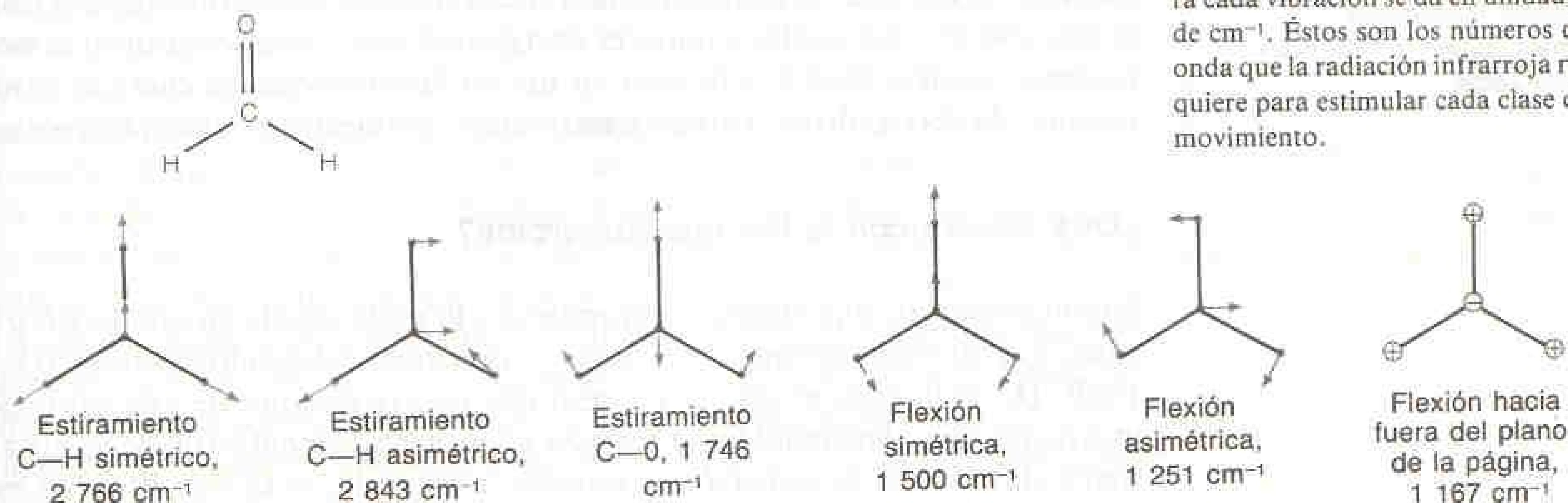


Figura 19-8
Las seis clases de vibraciones del formaldehído. El número de onda para cada vibración se da en unidades de cm^{-1}. Éstos son los números de onda que la radiación infrarroja requiere para estimular cada clase de movimiento.

Cuando una molécula de formaldehído absorbe un fotón de infrarrojo con número de onda de, digamos, 1 251 cm^{-1}, se estimula la vibración de deformación asimétrica que se ilustra en la Fig. 19-8. Esto significa que se incrementa la amplitud de las oscilaciones de los átomos, y que la energía de la molécula aumenta.

Así como la configuración geométrica del estado excitado no es la misma del estado basal, los niveles de energía vibracional y rotacional de los estados excitados no son los mismos que en el estado basal. Por ejemplo, la vibración de estiramiento C—O del formaldehído se reduce de 1 746 cm^{-1} en el estado S_0 a 1 183 cm^{-1} en el estado S_1. Esto es explicable porque la fuerza del enlace C—O disminuye cuando el orbital π^* antienlazante está ocupado.

EJEMPLO: Relación entre Energía y Número de Onda

¿En cuántos kilojoules por mol aumenta la energía del formaldehído cuando absorbe una radiación de 1 251 cm^{-1}?

La energía se incrementa en

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad \left(\text{porque } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}\right)$$

$$= (6.626\,1 \times 10^{-34}\ \text{J·s})(2.997\,9 \times 10^{8}\ \text{m/s})(1\,251\ \text{cm}^{-1})(100\ \text{cm/m})$$

$$= 2.485 \times 10^{-20}\ \text{J/molécula} = 14.97\ \text{kJ/mol}$$

Los niveles de energía rotacional de una molécula son aún más bajos que los de energía vibracional. Los tres niveles de menor energía rotacional del formaldehído se sitúan en 0, 0.029 07 y 0.087 16 kJ/mol. Una molécula en el estado basal rotacional podría absorber fotones de microondas con energías de 0.029 07 o 0.087 16 kJ/mol (longitudes de onda de 4.115 o 1.372 mm) para ser promovida a los dos estados excitados de más baja energía. Una molécula en el estado excitado más bajo podría absorber un fotón con energía de 0.058 09 (= 0.087 16 − 0.029 07) kJ/mol y ser promovida al segundo estado excitado. En general, la absorción de radiación de microondas conduce a una excitación rotacional de las moléculas. En un estado rotacional excitado, la molécula gira más rápido que en su estado basal.

Combinación de Transiciones Electrónica, Vibracional y Rotacional

Por lo común, cuando una molécula absorbe luz con energía suficiente para provocar una transición electrónica, también ocurren **transiciones vibracional y rotacio-**

nal; esto es, ocurren cambios en los estados vibracional y rotacional. Así, el formaldehído puede absorber un fotón con la energía exacta para causar una transición del estado electrónico S_0 al S_1, del estado basal vibracional de S_0 a un estado vibracional excitado de S_1, y de un estado rotacional de S_0 a otro estado rotacional de S_1.

Las transiciones vibracionales suelen implicar transiciones rotacionales simultáneas. Las transiciones electrónicas suelen implicar transiciones vibracionales y rotacionales simultáneas.

El motivo por el cual las bandas de absorción electrónica suelen ser muy anchas (como en la Lámina 13) es que muchos niveles vibracionales y rotacionales distintos se encuentran disponibles en niveles energéticos muy cercanos. Por lo tanto, una molécula podría absorber fotones en un amplio intervalo de energías y ser aún promovida del estado electrónico basal a un estado electrónico excitado particular.

¿Qué Ocurre con la Energía Absorbida?

Supongamos que una absorción promueve a la molécula de un estado electrónico basal S_0 a un nivel excitado vibracional y rotacional del estado electrónico S_1 (Fig. 19-9). De ordinario, el primer proceso que ocurre después de esta absorción es una *relajación vibracional* hasta regresar al nivel vibracional basal de S_1. Esta transición sin emisión de radiación se representa como R_1 en la Fig. 19-9. La energía vibracional perdida en esta relajación se transfiere, mediante colisiones, a otras moléculas (las del solvente por ejemplo). El efecto resultante es la conversión en calor de una parte de la energía del fotón absorbido; dicho calor se distribuye en todo el medio.

Partiendo del nivel S_1, pueden ocurrir muchas cosas. La molécula puede pasar de un estado vibracional altamente excitado de S_0 con la misma energía que S_1. Este fenómeno se llama **conversión interna** (IC, de *internal conversion*). A partir de este estado excitado, la molécula puede relajarse regresando al estado vibracional basal y transferir su energía a moléculas vecinas a través de colisiones. Este proceso sin emisión de radiación se representa como R_2. Si una molécula sigue la secuencia A—R_1—IC—R_2 de la Fig. 19-9, la totalidad de la energía del fotón se convierte en calor.

La *conversión interna* (IC) es una transición sin emisión de radiación entre estados con el mismo número cuántico de espín (p. ej. $S_1 \rightarrow S_2$).

Otra posibilidad es que la molécula pase de S_1 a un nivel vibracional excitado de T_1. Este efecto se conoce como **cruce intersistémico.** Mediante una relajación vibracional en la que no se emite radiación, R_3, la molécula alcanza el nivel vibracional más bajo de T_1. De aquí, la molécula puede sufrir un segundo cruce intersistémico hacia S_0, seguido por la relajación sin que se emita radiación R_4. Todos los procesos descritos hasta aquí tienen como resultado la conversión de luz en calor.

El *cruce intersistémico* (ISC) es una transición sin emisión de radiación entre estados con diferentes números cuánticos de espín (p. ej. $T_1 \rightarrow S_0$).

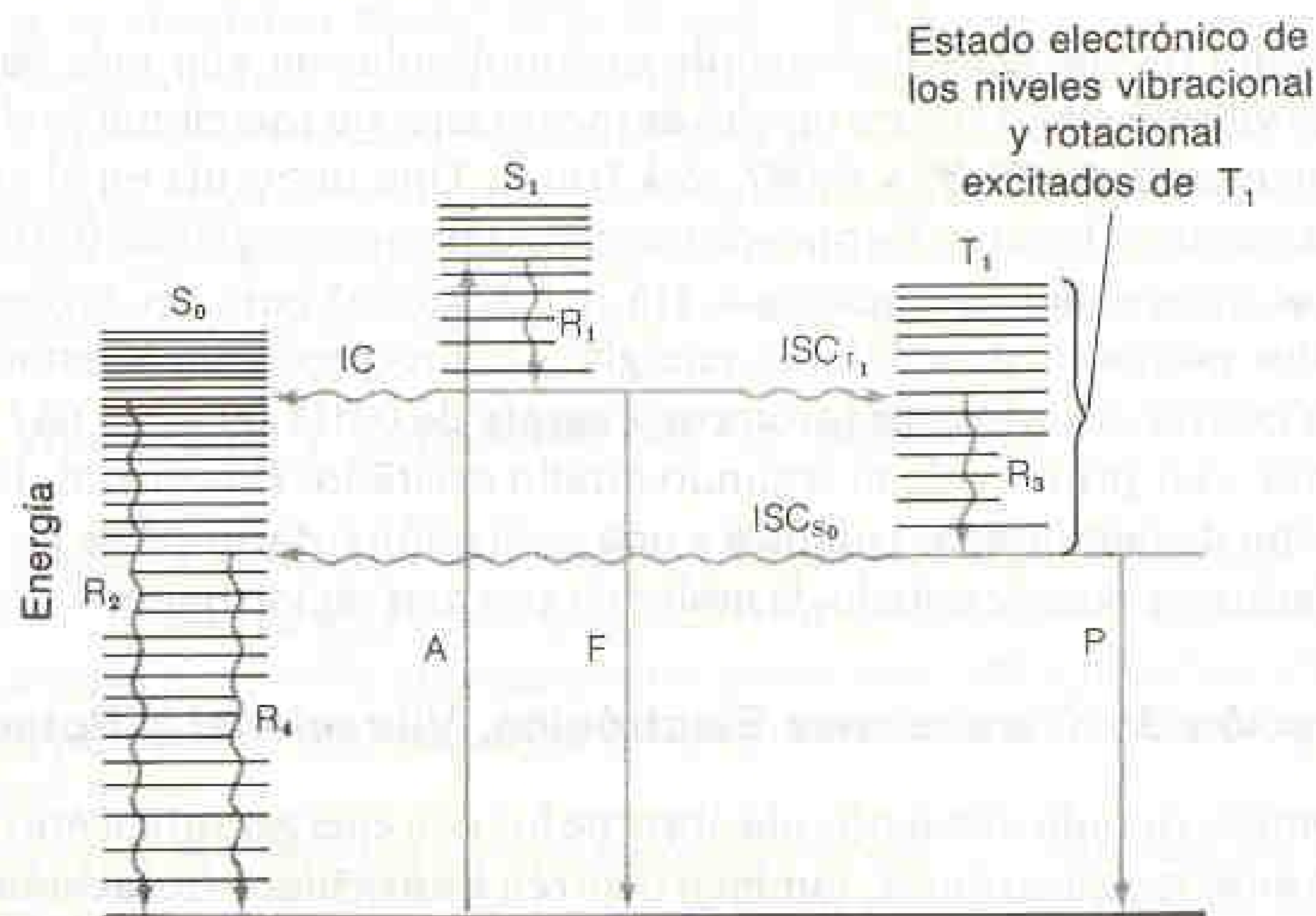


Figura 19-9
Diagrama que ilustra algunos de los procesos físicos que pueden ocurrir después de que una molécula absorbe un fotón. S_0 es el estado electrónico basal de la molécula. S_1 y T_1 son los estados excitados más bajos de singulete y triplete, en ese orden. Las flechas rectas representan procesos que implican fotones, y las flechas onduladas representan transiciones sin emisión de radiación. A = absorción, F = fluorescencia, P = fosforescencia, IC = conversión interna, ISC = cruce intersistémico, R = relajación vibracional.

En contraste, partiendo de S_1 o de T_1, una molécula podría relajarse hasta S_0 emitiendo un fotón. La transición $S_1 \rightarrow S_0$ se llama **fluorescencia**, y la transición $T_1 \rightarrow S_0$ se denomina **fosforescencia.** Las velocidades relativas de conversión interna, cruce intersistémico, fluorescencia y fosforescencia dependen de la molécula, el solvente y las condiciones físicas, como temperatura y presión. En el Recuadro 19-2 se describen algunos casos en que moléculas excitadas emiten luz.

La *fluorescencia* es una transición con emisión de radiación entre estados con el mismo número cuántico de espín (p. ej. $S_1 \rightarrow S_0$). La *fosforescencia* es una transición con emisión de radiación entre estados con diferentes números cuánticos (p. ej. $T_1 \rightarrow S_0$).

En condiciones normales, la mayoría de las moléculas regresan al estado basal a través de procesos que no implican la emisión de radiación. La fluorescencia y la fosforescencia son relativamente raras. El *tiempo de vida* de la fluorescencia es siempre muy corto (10^{-4} a 10^{-8} s). Si una molécula *no* presenta esta propiedad, la conversión interna o el cruce intersistémico deben ser aún más rápidos. El tiempo de vida de la fosforescencia es mucho más largo, del orden de 10^{-4} a 10^{2} s. Por ello, la fosforescencia es más excepcional que la fluorescencia, debido a que una molécula en el estado T_1 tiene alta probabilidad de sufrir un cruce intersistémico hasta S_1 antes de que pueda presentarse la fluorescencia. En las moléculas que contienen metales de transición son posibles otros estados electrónicos además del singulete y el triplete. La emisión procedente de un complejo de metal de transición suele llamarse simplemente **luminiscencia,** sin distinguir entre fluorescencia y fosforescencia.

El *tiempo de vida* o duración de un estado es el tiempo necesario para que la población de ese estado decaiga a $1/e$ de su valor inicial, donde e es la base de los logaritmos naturales.

Una molécula puede disipar la energía de un fotón absorbido emitiendo a su vez un fotón o mediante la transferencia de calor al medio. Asimismo, puede romperse un enlace y provocar un fenómeno *fotoquímico.* Esto es, la energía de la molécula excitada puede superar a la energía de activación de una reacción química. En algunas reacciones químicas (no necesariamente estimuladas por luz), parte de la energía que se libera lo hace en forma de luz. Esta emisión de luz durante una reacción química se llama **quimioluminiscencia.**

Una exposición sobre la quimioluminiscencia en análisis químico es la de M. L. Grayeski, *Anal. Chem.*, **59**, 1243A (1987).

19-4 EL ESPECTROFOTÓMETRO

En la Fig. 19-4 se indicaron los requisitos mínimos que debe cumplir un espectrofotómetro, el cual es un equipo para medir la absorción de luz. La luz de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta **luz "monocromática"** atraviesa una muestra de espesor b, y se mide la potencia radiante de la luz que sale.

La radiación monocromática es la radiación de una sola longitud de onda. Desde luego, es imposible producir luz monocromática verdadera. Sin embargo, cuanto mejor sea el monocromador tanto más estrecho será el intervalo de longitudes de onda.

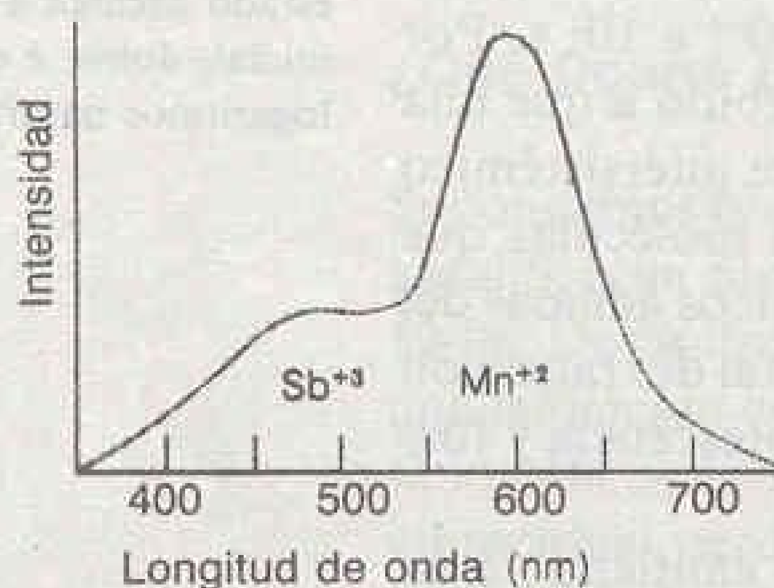
En el laboratorio escolar, la forma más común de medir la absorbancia de luz visible es mediante el espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb, que se muestra en la Fig. 19-10. En este instrumento, la fuente de luz es una sencilla lámpara de tungsteno cuya emisión cubre el espectro visible completo, extendiéndose algo en las regiones del ultravioleta y el infrarrojo. La luz es dispersada en las diferentes longitudes de onda que la componen mediante una rejilla (véase la Lámina 14), y sólo una banda estrecha de longitudes de onda pasa a través de la muestra. El detector es un fototubo que crea una corriente eléctrica proporcional a la potencia radiante de la luz que incide en el tubo. La señal de salida se transmite a un medidor que permite efectuar lecturas de transmitancia y absorbancia (Fig. 3-1). Con este instrumento, es importante saber en qué escala se realizan las lecturas.

Si se registra la transmitancia cuando lo que realmente se desea es la absorbancia, se puede utilizar la ecuación 19-5 para convertir una en la otra.

La muestra se introduce en una **celda** o **cuveta.** La potencia radiante incidente, P_0, no se mide de manera directa. Más bien, la potencia radiante de la luz que atraviesa una celda con solvente puro se *define* como P_0. Se extrae esta celda y se sustituye por una idéntica que contiene la muestra. La potencia radiante de la luz que incide en el detector se toma como P, lo cual permite determinar T o A. La *celda de referencia,* que contiene el solvente puro, sirve para compensar los

Recuadro 19-2 LÁMPARAS FLUORESCENTES Y OBJETOS FLUORESCENTES POCO CONOCIDOS

Una lámpara fluorescente es un tubo de vidrio lleno con vapor de mercurio; las paredes internas están recubiertas con un *luminóforo* (sustancia luminiscente) que consiste en un halofosfato de calcio ($Ca_5(PO_4)_3 F_1 - Cl_x$) impurificado con Mn^{2+} y Sb^{3+}. Los átomos de mercurio, promovidos a un estado excitado por la corriente eléctrica que circula en la lámpara, emite principalmente radiación ultravioleta a 254 y 185 nm. Las impurezas de Sb^{3+} absorben esta radiación, y una parte de la energía se transfiere al Mn^{2+}. El Sb^{3+} emite luz azul, y el Mn^{2+} emite luz amarilla, cuya combinación de emisiones produce luz de apariencia blanca. Enseguida se presenta el espectro de emisión. Las lámparas fluorescentes son importantes recursos para ahorrar energía porque son más eficientes en la conversión de electricidad en luz que las lámparas incandescentes.



Espectro de emisión del fósforo empleado en lámparas fluorescentes. [J. A. DeLuca, *J. Chem. Ed.*, 57, 541 (1980).]

Un fenómeno poco conocido de fotoemisión es el que ocurre en la mayoría de las prendas de vestir de color blanco. Sólo por curiosidad, encienda una lámpara ultravioleta en un cuarto oscuro en donde se encuentren muchas personas. Descubrirá cantidad de emisiones provenientes de las prendas blancas que han sido tratadas con compuestos fluorescentes para acentuar su blancura. Se sorprenderá al ver la fluorescencia de los dientes y de áreas de piel con escoriaciones inadvertidas recientes.

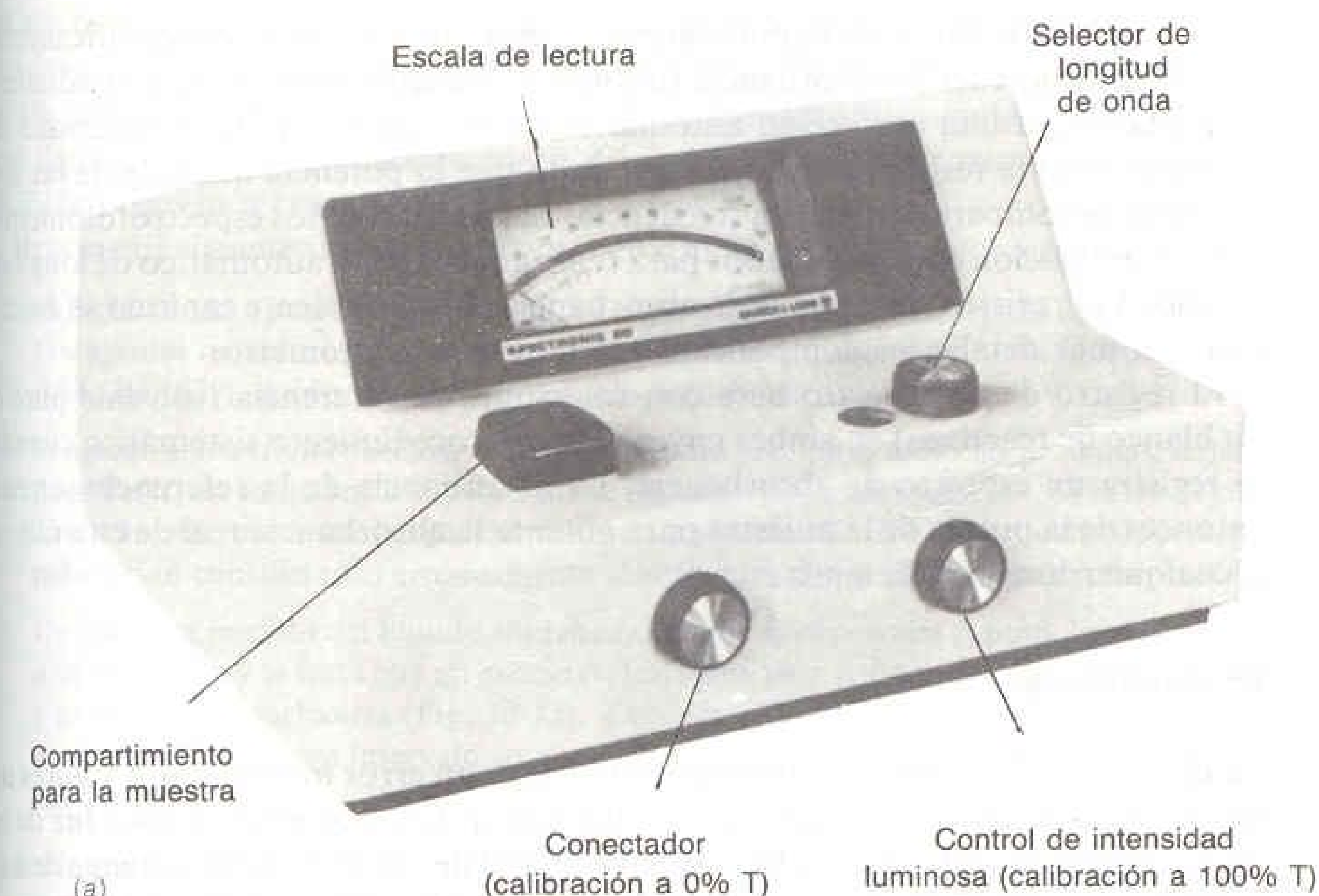
efectos de reflexión, dispersión o absorción de luz de la celda con el solvente. La potencia radiante de la luz que incide en el detector no sería la misma si la cuveta de referencia se retirara del haz.

Se usará el símbolo P_r para la potencia radiante cuando la celda de referencia se encuentra en el espectrofotómetro. Este es efectivamente el valor P_0 en la ecuación 19-5, porque es la potencia máxima que puede alcanzar el detector en ausencia de la solución de especies absorbentes. Se denota por el símbolo P_s la potencia medida en el detector con la muestra en el haz. Por tanto, la absorbancia es

$$A = \log \frac{P_r}{P_s} \tag{19-8}$$

Estrategia del Doble Haz

El Spectronic 20 es un ejemplo de *espectrofotómetro de haz simple,* así llamado porque el haz de luz sigue un camino único a través de una sola muestra. Para medir la absorbancia de la muestra, debe medirse primero el valor de P_0 con una muestra de referencia por separado. Este proceso no es muy práctico, debido a que deben colocarse dos muestras diferentes en el haz de manera alternada. Ello causa inexactitud, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector fluctúan en el transcurso del tiempo. Si hay un cambio en alguna de ellas entre la medición de la solución de referencia y de la muestra, la absorbancia aparente tendrá error. Un instrumento de haz simple es poco apropiado para mediciones continuas de absorbancia, en experimentos de cinética por ejemplo, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector fluctúan.



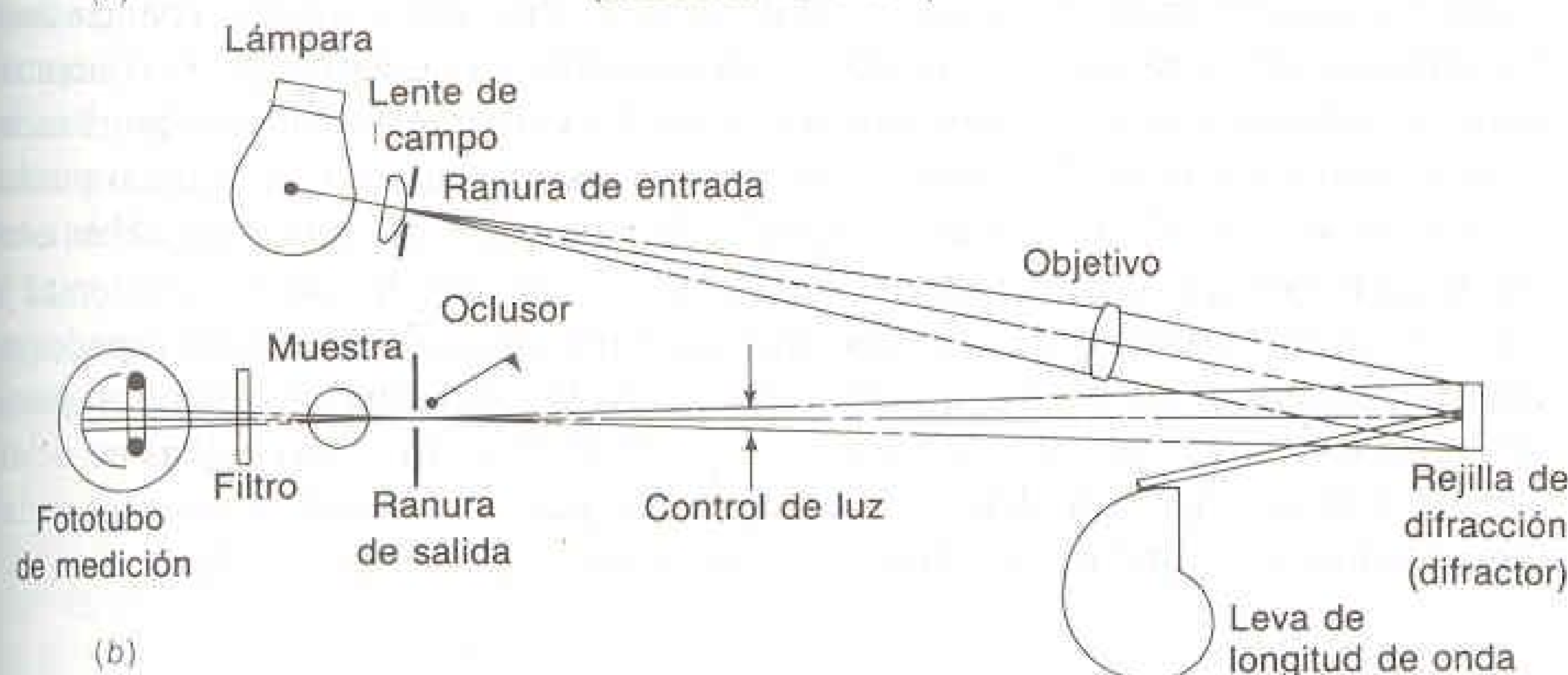


Figura 19-10
(a) Espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb. (b) Esquema deel sistema óptico. [Cortesía de Bausch and Lomb, Analytical Systems Division, Rochester, N.Y.]

En un *espectrofotómetro de doble haz* (Fig. 19-11), la luz pasa alternadamente por las celdas de muestra y de referencia. Esto se realiza mediante un motor que hace girar un espejo dentro y fuera de la trayectoria de la luz. Cuando el *espejo obturador intermitente* (entrecortador) no desvía el haz, la luz pasa a través de la muestra, y el detector mide la potencia radiante P_s. Cuando dicho espejo desvía el haz a través de la celda de referencia, el detector mide P_r. De esta forma,

Un instrumento de doble haz realiza una medición esencialmente continua de la luz que sale de las celdas de muestra y de referencia.

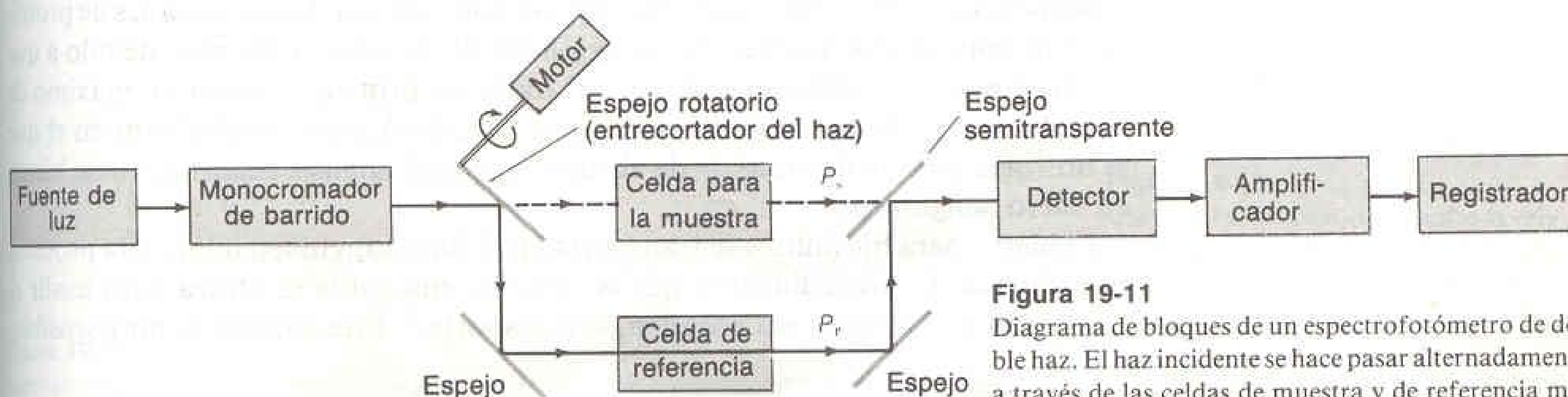


Figura 19-11
Diagrama de bloques de un espectrofotómetro de doble haz. El haz incidente se hace pasar alternadamente a través de las celdas de muestra y de referencia mediante un espejo obturador (entrecortador) del haz.

la luz es desviada varias veces por segundo, y el circuito compara automáticamente P_r y P_s para obtener la absorbancia (usando la ecuación 19-8). Este procedimiento proporciona una corrección automática de fluctuaciones en la intensidad de la fuente o en la respuesta del detector, dado que la potencia que sale de las dos muestras se compara con mucha frecuencia. La mayoría de los espectrofotómetros para investigación están equipados para realizar el barrido automático de longitud de onda y el registro continuo de la absorbancia. En el siguiente capítulo se describen con más detalle los componentes de un espectrofotómetro.

El registro de un espectro base con soluciones de referencia (solvente puro o un blanco de reactivos) en ambas cuvetas es un procedimiento sistemático cuando se registra un espectro de absorbancia. La absorbancia de la referencia se resta entonces de la propia de la muestra para obtener la absorbancia real de esta última a cualquier longitud de onda.

Precauciones

La mayoría de los espectrofotómetros presentan un error mínimo para valores de absorbancia intermedios (esto es, $A \approx 0.4$ a 0.9). Cuando emerge poca luz de la muestra (absorbancia alta), la intensidad es difícil de medir. Cuando emerge demasiada luz (absorbancia baja), es difícil detectar la diferencia de absorbancia entre las celdas de muestra y de referencia. Por lo anterior, es deseable que la concentración de la muestra se ajuste para quedar en el intervalo intermedio de absorbancia.

Los errores tanto en la preparación de la muestra como en su manejo pueden minimizarse con cuidado y sentido común. Por ejemplo, las muestras deben estar libres de polvo, ya que las partículas pequeñas dispersan la luz e incrementan la "absorbancia" aparente de la muestra. Guardar todos los recipientes tapados reduce la concentración de polvo en las soluciones. En los trabajos delicados, puede ser necesario filtrar la solución final con un filtro muy fino. Las celdas no deben tocarse con los dedos, y deben guardarse escrupulosamente limpias para evitar la contaminación de la superficie, la cual causa dispersión de la luz.

No toque las caras de la celda con los dedos.

19-5 UN PROCEDIMIENTO TÍPICO: DETERMINACIÓN DE HIERRO EN SUERO

El análisis espectrofotométrico en el que se emplea la radiación visible se llama *análisis colorimétrico*.

Para que un compuesto pueda ser analizado por espectrofotometría, debe absorber luz, y esta absorción debe ser distinguible de otras absorciones de especies presentes en la muestra. En vista de que la mayoría de los compuestos absorben la radiación ultravioleta, estos resultados pueden no ser concluyentes, y el análisis suele restringirse al espectro visible. Sin embargo, cuando no hay especies que interfieran, la absorbancia ultravioleta puede utilizarse sin duda alguna. Las soluciones de proteínas normalmente se analizan en la región del ultravioleta a 280 nm, debido a que los grupos aromáticos presentes en casi todas las proteínas tienen un máximo de absorbancia a 280 nm. En esta sección se describirá un procedimiento en el que se utiliza la espectrofotometría de absorción para el análisis cuantitativo de hierro en suero sanguíneo.

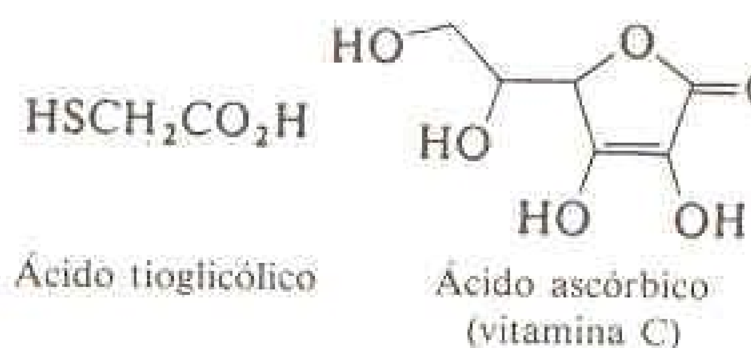
El hierro para biosíntesis se transporta en el flujo sanguíneo unido a la proteína transferrina. El procedimiento que se describe enseguida se utiliza para medir el contenido de hierro en esa proteína de transporte.† Este análisis es muy sensible,

† D. C. Harris, *J. Chem. Ed.*, **55**, 539 (1978).

ya que basta 1 μg (microgramo; 1 $\mu g = 10^{-6}$ g) de hierro para obtener una exactitud de ~2 a 5%. La sangre humana contiene normalmente 45% (vol/vol) de células y 55% de plasma (líquido). Si la sangre se colecta sin un anticoagulante, se coagula, y el líquido que queda se llama *suero*. El suero contiene aproximadamente 1 μg de Fe/mL unido a transferrina.

Para medir el contenido de hierro en suero (hierro sérico) se requieren tres pasos:

1. El Fe(III) en la transferrina se reduce a Fe(II), y de este modo se separa de la proteína. Los agentes reductores que se emplean normalmente son clorhidrato de hidroxilamina ($NH_3OH^+Cl^-$), ácido tioglicólico o ácido ascórbico.
2. Se agrega ácido tricloroacético (Cl_3CCO_2H) para precipitar todas las proteínas, dejando al Fe(II) en solución. Las proteínas se eliminan por centrifugación. Si se les dejara en la solución, precipitarían parcialmente en la solución final. Las partículas de precipitado serían consideradas erróneamente absorbentes de luz por el espectrofotómetro.
3. Un volumen medido del líquido sobrenadante que se obtuvo en el paso 2 se transfiere a un recipiente y se trata con un exceso de ferrozina para formar un complejo púrpura, y se mide su absorbancia (Fig. 19-12). También se agrega una solución patrón para mantener el pH en un intervalo en el que la formación del complejo ferrozina-hierro sea cuantitativa.



En la mayoría de los análisis espectrofotométricos es importante preparar un **blanco** que contenga todos los reactivos, pero en el que el analito se ha sustituido por agua destilada. Cualquier absorbancia del blanco se debe al color de la ferrozina no complejada más el color de las impurezas de hierro en los reactivos y en el material de vidrio. *La absorbancia del blanco se resta de todas las absorbancias antes de hacer cualquier cálculo.*

El blanco debe contener todas las fuentes de absorbancia, excepto el analito.

También es importante preparar una serie de patrones de hierro para construir una curva de calibración. La Fig. 19-13 es una curva de calibración típica para esta determinación. En este ejemplo es claro que la ley de Beer se cumple en todo

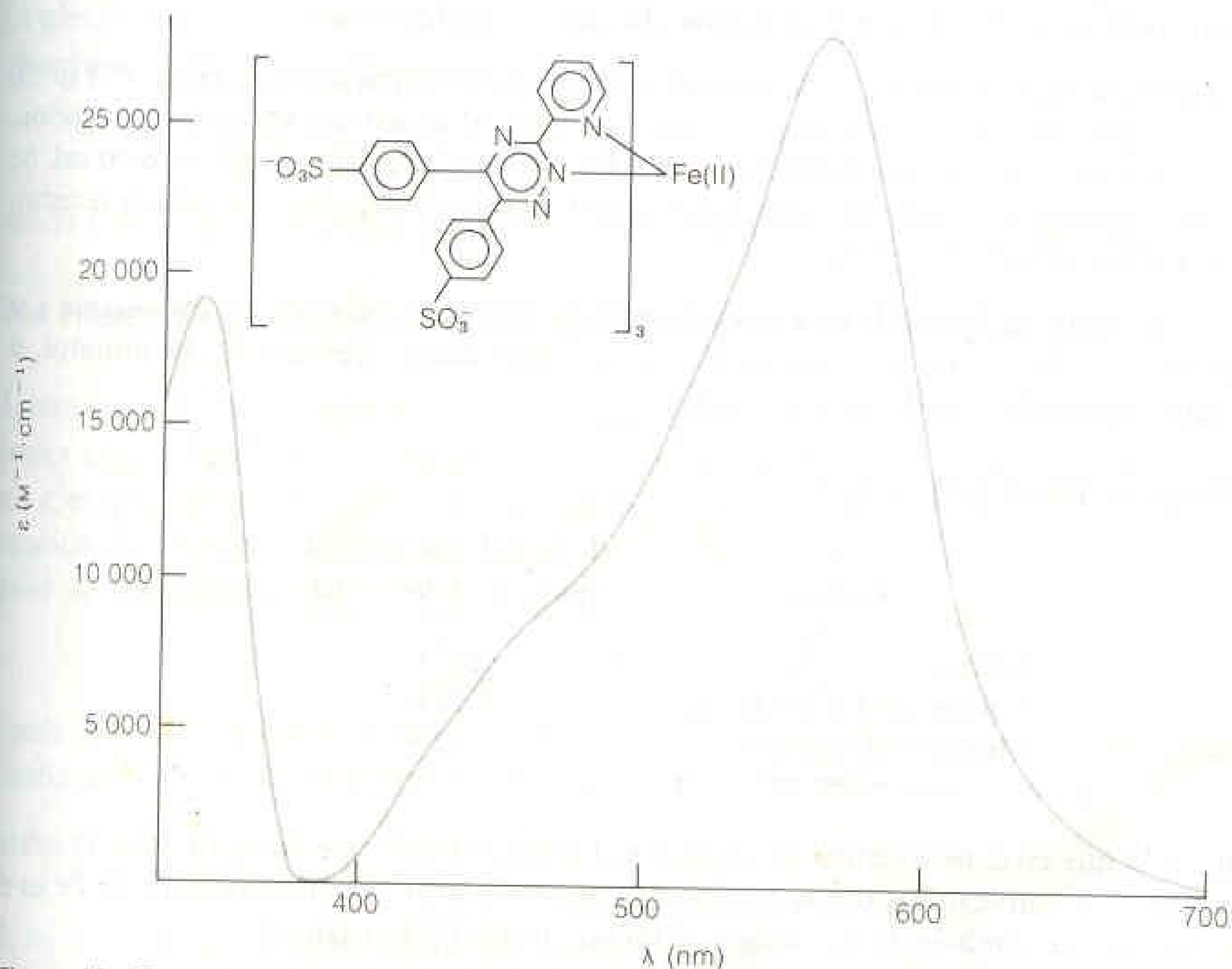


Figura 19-12
Espectro visible de absorción del complejo Fe(II)(ferrozina)$_3$ que se utiliza para el análisis colorimétrico de hierro.

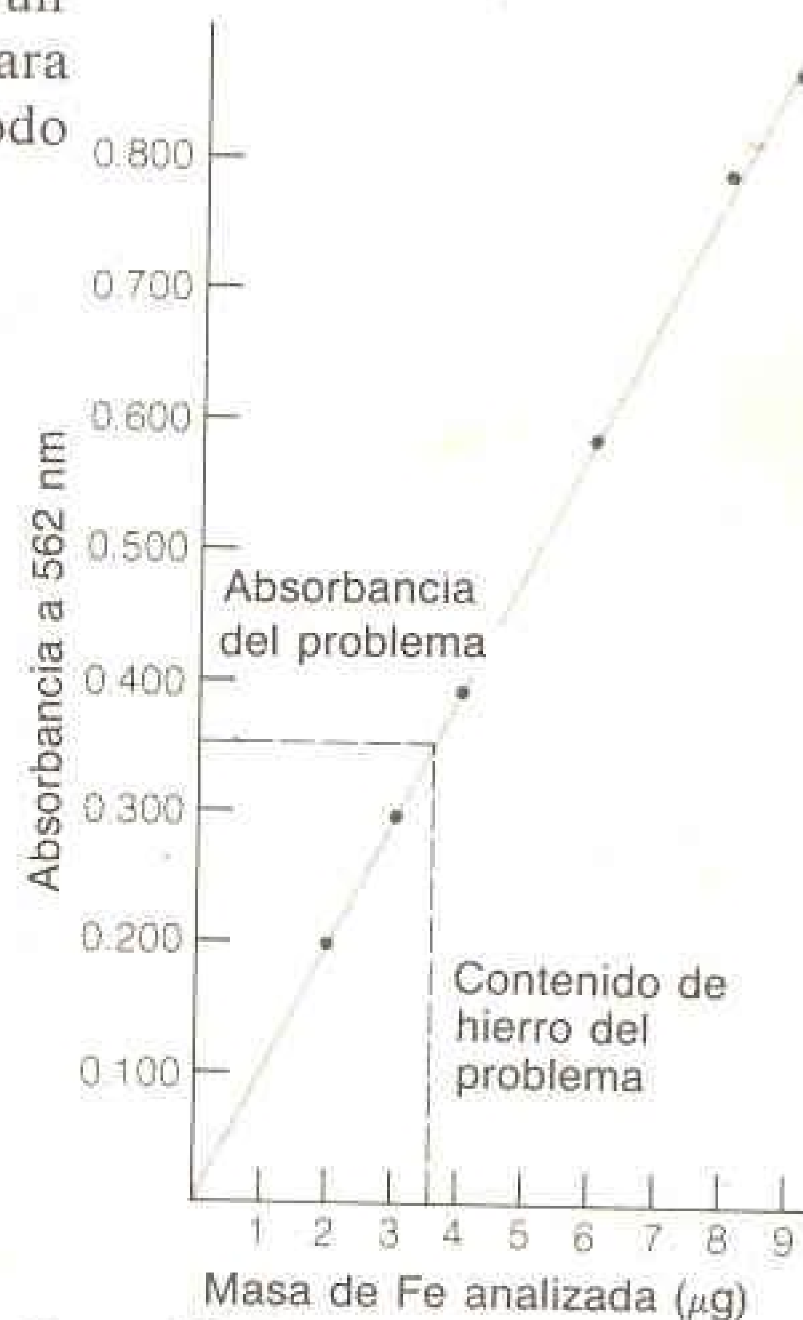
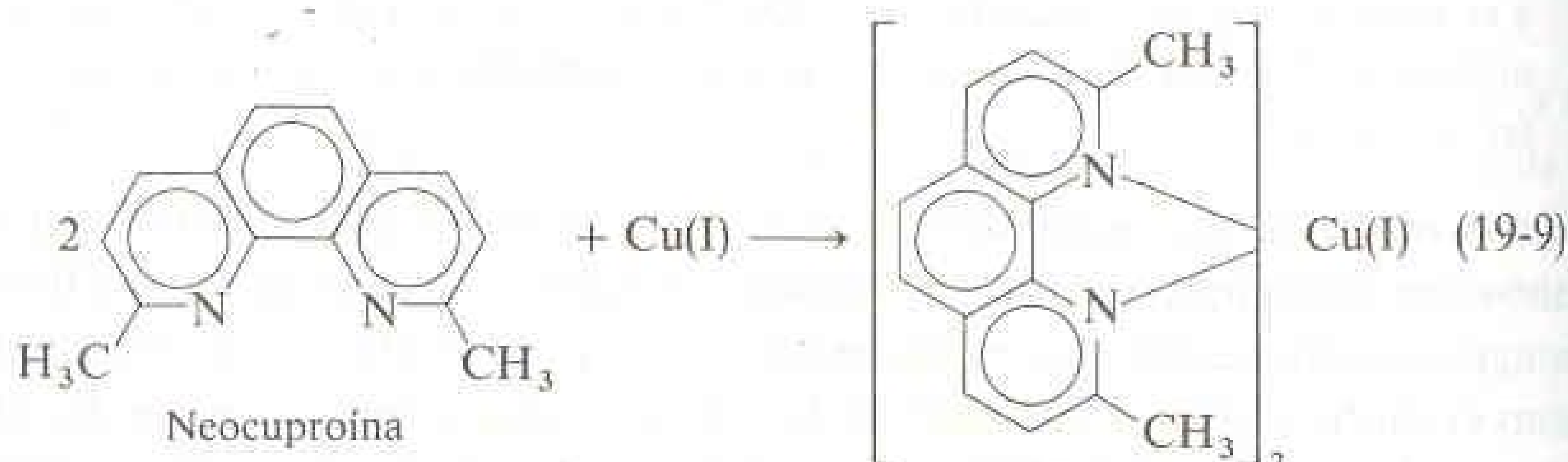


Figura 19-13
Curva de calibración que muestra la validez de la ley de Beer para el complejo Fe(II)(ferrozina)$_3$ que se utiliza en la determinación de hierro sérico. Cada muestra se diluyó a un volumen final de 5.00 mL. Por ello, 1.00 μg de hierro significa una concentración de 3.58×10^{-6} M.

el intervalo de concentración considerado. Los patrones deben prepararse siempre utilizando el mismo procedimiento que para las soluciones problema. La absorbancia de la solución problema siempre debe situarse dentro de la región que cubren los patrones, de manera que no haya dudas sobre la validez de la curva de calibración.

Si tanto las muestras como los patrones se preparan de la misma forma y con volúmenes iguales, entonces la cantidad de hierro en la solución problema puede leerse directamente de la curva de calibración. Por ejemplo, si la solución problema tiene absorbancia de 0.357 (después de restar la absorbancia del blanco), la Fig. 19-13 indica que dicha solución contiene 3.59 μg de hierro. Es necesario aplicar el método de mínimos cuadrados de la Secc. 4-4 para evaluar la incertidumbre del resultado.

En la determinación de hierro sérico descrita aquí, se obtiene un valor aproximadamente 10% más alto debido a la reacción del cobre sérico con la ferrozina. Esta interferencia puede eliminarse si se agrega neocupreína o tiourea.[†] Dichos reactivos forman complejos muy estables con el cobre, y por tanto lo **enmascaran.**



EJEMPLO: Determinación de Hierro Sérico

Se analizan hierro sérico y soluciones patrón de hierro por el procedimiento siguiente:

1. A 1.00 mL de muestra se añaden 2.00 mL de un agente reductor y 2.00 mL de ácido, para reducir y liberar el hierro contenido en la transferrina.
2. Las proteínas del suero se precipitan con 1.00 mL de ácido tricloroacético al 30% (p/p). La precipitación de las proteínas no modifica apreciablemente el volumen de solución, el cual puede decirse que permanece en 1.00 + 2.00 + 2.00 + 1.00 = 6.00 mL (se supone que no hay efecto de modificación del volumen al mezclar). La mezcla se centrifuga para separar las proteínas.
3. Una alícuota de 4.00 mL de solución se transfiere a un tubo de ensayo limpio y se trata con 1.00 mL de solución de ferrozina tamponada. Después de 10 minutos, se mide la absorbancia de esta solución.

Se obtuvieron los siguientes datos:

Muestra	A (a 562 nm en una celda de 1.000 cm)
Blanco	0.038
Patrón de Fe (3.00 μg)	0.239
Muestra de suero	0.129

Suponiendo que en experimentos de control se ha demostrado que la ley de Beer es válida en este caso, se emplean los datos anteriores para encontrar la concentración de Fe en el suero. Se calcula también la absortividad molar de Fe(II)(ferrozina)$_3$.

† J. R. Duffy y J. Gaudin, *Clin. Biochem.*, **10**, 122 (1977).

El cálculo del contenido sérico de hierro es muy simple. Dado que la muestra y la solución patrón se prepararon siguiendo el mismo procedimiento, la razón del hierro que contienen debe ser igual a la razón de sus absorbancias (corregidas por la absorbancia del blanco).

$$\frac{\text{Fe en la muestra}}{\text{Fe en el patrón}} = \frac{\text{absorbancia corregida de la muestra}}{\text{absorbancia corregida del patrón}} = \frac{0.129 - 0.038}{0.239 - 0.038} = 0.453$$

Puesto que la solución patrón contiene 3.00 μg de Fe, la muestra problema debe contener (0.453)(3.00 μg) = 1.359 μg de Fe. La concentración del Fe en el suero es

$$\begin{aligned}[\text{Fe}] &= \text{moles de Fe/litros de suero} \\ &= \left(\frac{1.359 \times 10^{-6}\ \text{g Fe}}{55.847\ \text{g Fe/mol Fe}}\right)\bigg/(1.00 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 2.43 \times 10^{-5}\ \text{M}\end{aligned}$$

Para hallar ε de Fe(II)(ferrozina)$_3$, puede utilizarse la absorbancia del patrón. En el procedimiento anterior, un volumen de 1.00 mL de solución patrón que contiene 3.00 μg de Fe se diluye a 6.00 mL con los demás reactivos. Luego, 4.00 mL (que contienen 4.00/6.00 $\times$ 3.00 μg = 2.00 μg de Fe) se transfieren a otro recipiente y se diluyen con 1.00 mL del reactivo. La concentración final del Fe es

$$[\text{Fe}] = \left(\frac{2.00 \times 10^{-6}\ \text{g Fe}}{55.847\ \text{g Fe/mol Fe}}\right)\bigg/(5.00 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 7.16 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

La totalidad de este Fe se encuentra en la forma de Fe(II)(ferrozina)$_3$. La absortividad molar es

$$\varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.239 - 0.038}{(1.000\ \text{cm})(7.16 \times 10^{-6}\ \text{M})} = 2.81 \times 10^4\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

19-6 ANÁLISIS DE UNA MEZCLA

La absorbancia de una solución a una longitud de onda dada es la suma de las absorbancias de cada una de las especies en la solución a esta longitud de onda:

La absorbancia es aditiva.

$$A = \varepsilon_X b[\text{X}] + \varepsilon_Y b[\text{Y}] + \varepsilon_Z b[\text{Z}] + \cdots \qquad (19\text{-}10)$$

donde ε es la absortividad molar de cada especie a la longitud de onda dada.

Qué Hacer Cuando los Espectros Individuales se Superponen

Apliquemos la ecuación 19-10 al análisis de una mezcla que contiene dos componentes cuyos espectros se superponen en gran parte. Este problema se presenta por ejemplo en el caso de una mezcla de complejos de Ti^{4+} y V^{5+} con H_2O_2 en solución de H_2SO_4 (Fig. 19-14). La absorbancia de la mezcla (A_m) a cualquier longitud de onda dada es

$$A_m = \varepsilon_X b[\text{X}] + \varepsilon_Y b[\text{Y}] \qquad (19\text{-}11)$$

donde X y Y se refieren a Ti^{4+} y V^{5+}, respectivamente. Si se prepara una solución patrón de la especie X con concentración $[X]_s$, su absorbancia será

$$A_{X_s} = \varepsilon_X b[\text{X}]_s \qquad (19\text{-}12)$$

De modo similar, una solución patrón de la especie Y con concentración $[Y]_s$ tendrá absorbancia de

$$A_{Y_s} = \varepsilon_Y b[\text{Y}]_s \qquad (19\text{-}13)$$

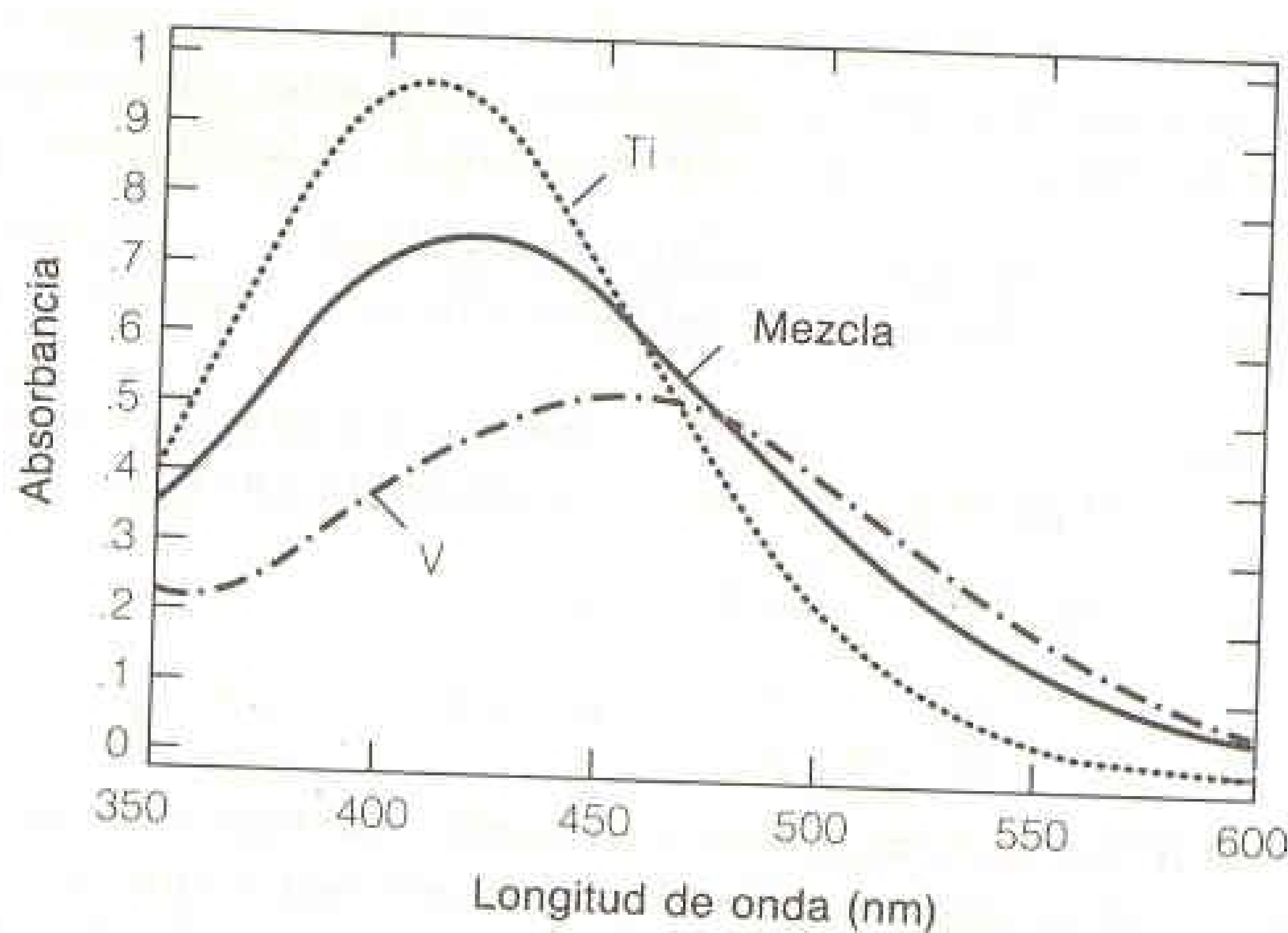


Figura 19-14
Espectro visible de Ti^{4+} 1.32 mM, V^{5+} 1.89 mM y una mezcla desconocida de ambos iones. Todas las soluciones contienen H_2O_2 al 0.5% (p/p) y H_2SO_4 ~0.01 M. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch y P. Tarín, *J. Chem. Ed.*, **66**, 178 (1989).]

Despejando ε_X y ε_Y en las ecuaciones 19-12 y 19-13 y sustituyendo en la ecuación 19-11, se tiene

$$\frac{A_m}{A_{X_s}} = \frac{[X]}{[X]_s} + \frac{A_{Y_s}}{A_{X_s}}\frac{[Y]}{[Y]_s} \tag{19-14}$$

Análisis de una mezcla: Se grafica A_m/A_{X_s} en función de A_{Y_s}/A_{X_s} empleando los datos de la Tabla 19-2.
Pendiente = $[Y]/[Y]_s$
Ord. al origen = $[X]/[X]_s$

Esto es, una gráfica de A_m/A_{X_s} en función de A_{Y_s}/A_{X_s} a distintas longitudes de onda tendrá pendiente $[Y]/[Y]_s$ y ordenada al origen $[X]/[X]_s$. Dado que se conocen las concentraciones patrón $[X]_s$ y $[Y]_s$, es posible hallar las concentraciones [X] y [Y] en la mezcla desconocida.

En la Tabla 19-2 se presentan valores experimentales de absorbancia para los espectros de la Fig. 19-14. La Fig. 19-15 es una gráfica de A_m/A_{X_s} en función de A_{Y_s}/A_{X_s}. La ecuación de la recta de mínimos cuadrados que pasa por los puntos es

$$\frac{A_m}{A_{X_s}} = 0.499 + (0.607)\frac{A_{Y_s}}{A_{X_s}} \tag{19-15}$$

de donde puede decirse que

$$\text{Pendiente} = 0.607 = [Y]/[Y]_s$$

$$[Y] = [V^{5+}] = (0.607)(1.89\text{ mM}) = 1.15\text{ mM} \tag{19-16}$$

$$\text{Ordenada al origen} = 0.499 = [X]/[X]_s$$

$$\Rightarrow [X] = [Ti^{4+}] = (0.499)(1.32\text{ mM}) = 0.659\text{ mM} \tag{19-17}$$

Tabla 19-2
Valores de absorbancia para la Fig. 19-14

Longitud de onda (nm)	A_{X_s} patrón de titanio	A_{Y_s} patrón de vanadio	A_m mezcla	A_m/A_{X_s}	A_{Y_s}/A_{X_s}
390	0.895	0.326	0.651	0.727_3	0.364_2
430	0.884	0.497	0.743	0.840_5	0.562_2
450	0.694	0.528	0.665	0.958_2	0.760_8
470	0.481	0.512	0.547	1.137_2	1.064_4
510	0.173	0.374	0.314	1.815_0	2.161_8

Fuente: M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch y P. Tarín, *J. Chem. Ed.*, **66**, 178 (1989).

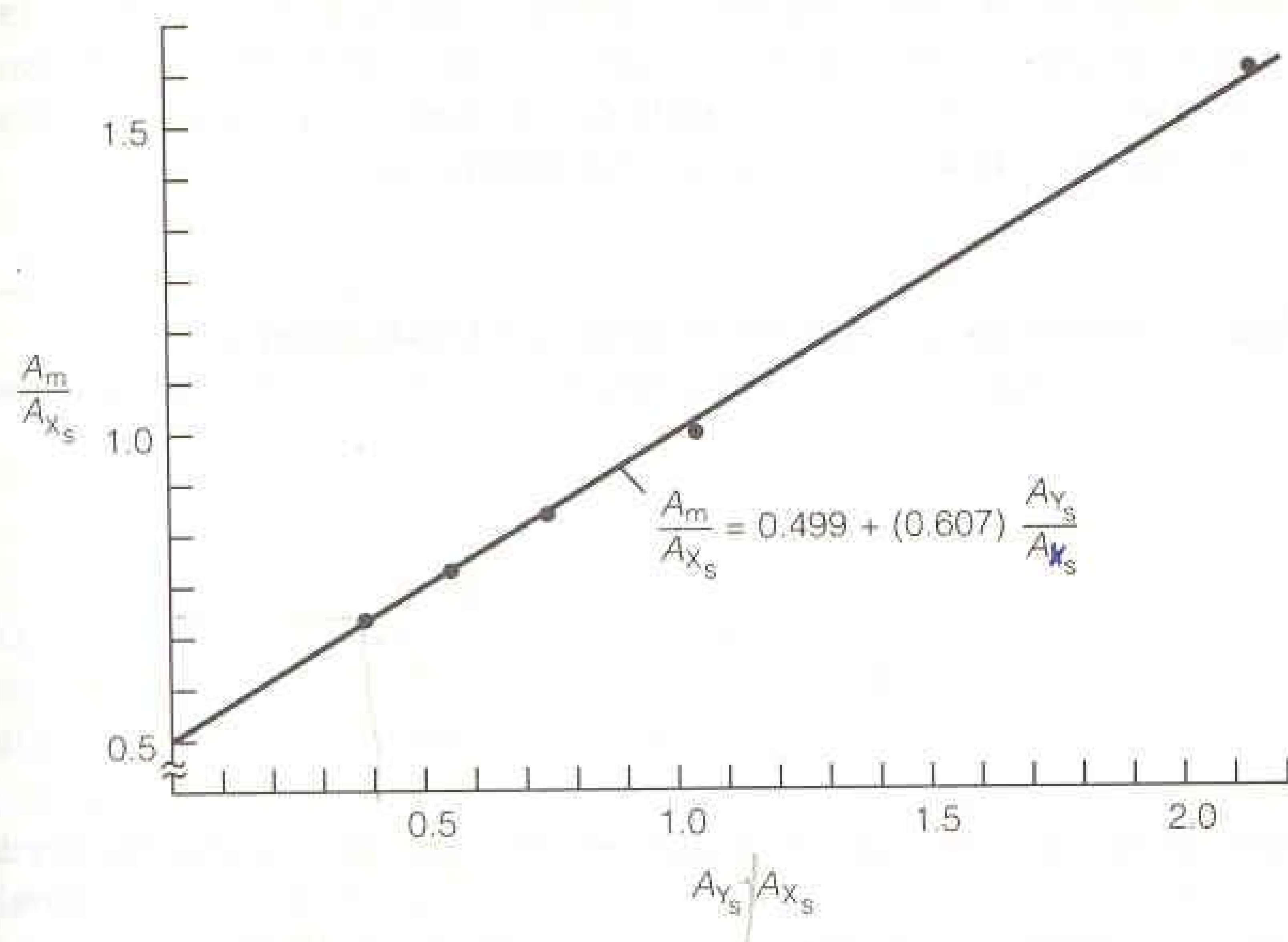


Figura 19-15
Gráfica de A_m/A_{X_s} en función de A_{Y_s}/A_{X_s} con datos de la Tabla 19-2.

En este método se utilizaron valores de absorbancia a distintas longitudes de onda para descomponer el espectro de la mezcla en sus dos componentes. La mejor región de longitud de onda para esto es aquélla donde se superponen los dos espectros individuales, y donde son menores los errores en la absorbancia de la mezcla.

Qué Hacer Cuando los Espectros Individuales Están Bien Resueltos

Ahora apliquemos la ecuación 19-10 al análisis de una mezcla de dos componentes cuyos espectros individuales no se superponen demasiado. Supongamos que la especie X tiene un máximo de absorbancia a la longitud de onda λ' el cual está bien separado del máximo de absorbancia de la especie Y, a la longitud de onda λ''. La absorbancia a cualquier longitud de onda es la suma de la absorbancia de cada componente a esa longitud de onda. Para la absorbancia a las longitudes de onda λ' y λ'' podemos escribir

$$A' = \varepsilon'_X b[X] + \varepsilon'_Y b[Y] \qquad A'' = \varepsilon''_X b[X] + \varepsilon''_Y b[Y] \tag{19-18}$$

donde los valores de ε se aplican a cada especie para cada longitud de onda. Las absortividades de X y Y a cada longitud de onda deben medirse en experimentos separados.

Es posible despejar las dos incógnitas, [X] y [Y], en las ecuaciones 19-18. El resultado es

$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} A' & \varepsilon'_Y b \\ A'' & \varepsilon''_Y b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon'_X b & \varepsilon'_Y b \\ \varepsilon''_X b & \varepsilon''_Y b \end{vmatrix}} \qquad [Y] = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon'_X b & A' \\ \varepsilon''_X b & A'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon'_X b & \varepsilon'_Y b \\ \varepsilon''_X b & \varepsilon''_Y b \end{vmatrix}} \tag{19-19}$$

El determinante $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ significa $ad - bc$.

En la ecuación 19-19, cada símbolo $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ es un *determinante*. Es una forma abreviada de expresar el producto $a \cdot b$ menos el producto $b \cdot c$. Por ejemplo, el determinante $\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix}$ significa $1 \cdot 4 - 2 \cdot 3 = -2$.

Así, para analizar una muestra de dos compuestos es necesario medir la absorbancia a dos longitudes de onda y conocer ε a cada longitud de onda para cada compuesto. De modo similar, una mezcla de n compuestos puede analizarse realizando n mediciones de absorbancia a n longitudes de onda.

EJEMPLO: Análisis de una Mezcla Usando las Ecuaciones 19-19

Las absortividades molares de los compuestos X y Y se determinan con muestras puras de cada uno:

	$\varepsilon[M^{-1} \cdot cm^{-1}]$	
	A 272 nm	A 327 nm
X	16 440	3 990
Y	3 870	6 420

Una mezcla de los compuestos X y Y en una celda de 1.00 cm tiene absorbancia de 0.957 a 272 nm y de 0.559 a 327 nm. Hallar las concentraciones de X y Y en la mezcla.

Utilizando las ecuaciones 19-19 y fijando $b = 1.00$, se encuentra

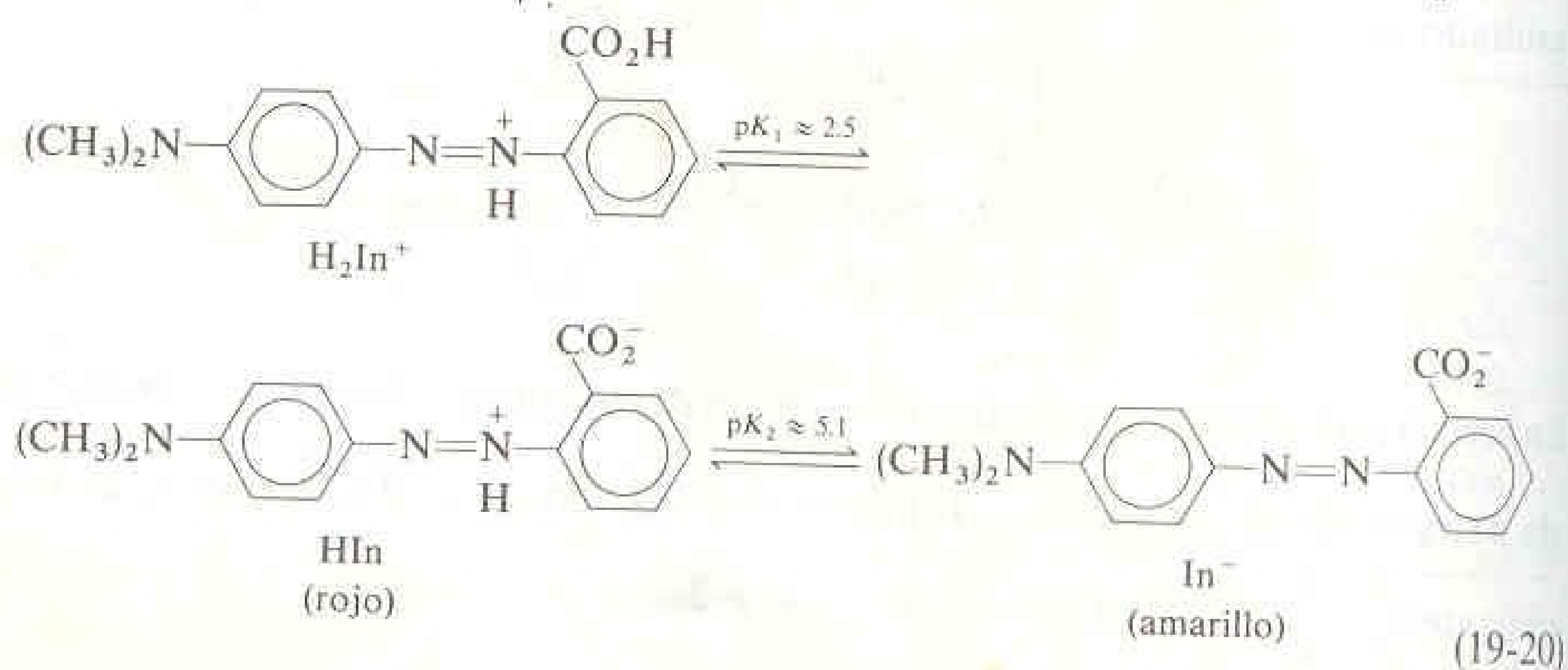
$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} 0.957 & 3\,870 \\ 0.559 & 6\,420 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{vmatrix}} = \frac{(0.957)(6\,420) - (3\,870)(0.559)}{(16\,400)(6\,420) - (3\,870)(3\,990)} = 4.43 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$[Y] = \frac{\begin{vmatrix} 16\,400 & 0.957 \\ 3\,990 & 0.559 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{vmatrix}} = 5.95 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Puntos Isosbésticos

A menudo, durante una reacción química una especie absorbente X se convierte en otra especie absorbente Y. Esta clase de transformaciones lleva a un comportamiento característico que se muestra en la Fig. 19-16. Si los espectros de X y de Y puras se cruzan a alguna longitud de onda, entonces cualquier espectro que se registre durante la reacción química cruzará el mismo punto, que se denomina **punto isosbéstico.**

El rojo de metilo es un indicador ácido-base con dos valores de pK_a:



(19-20)

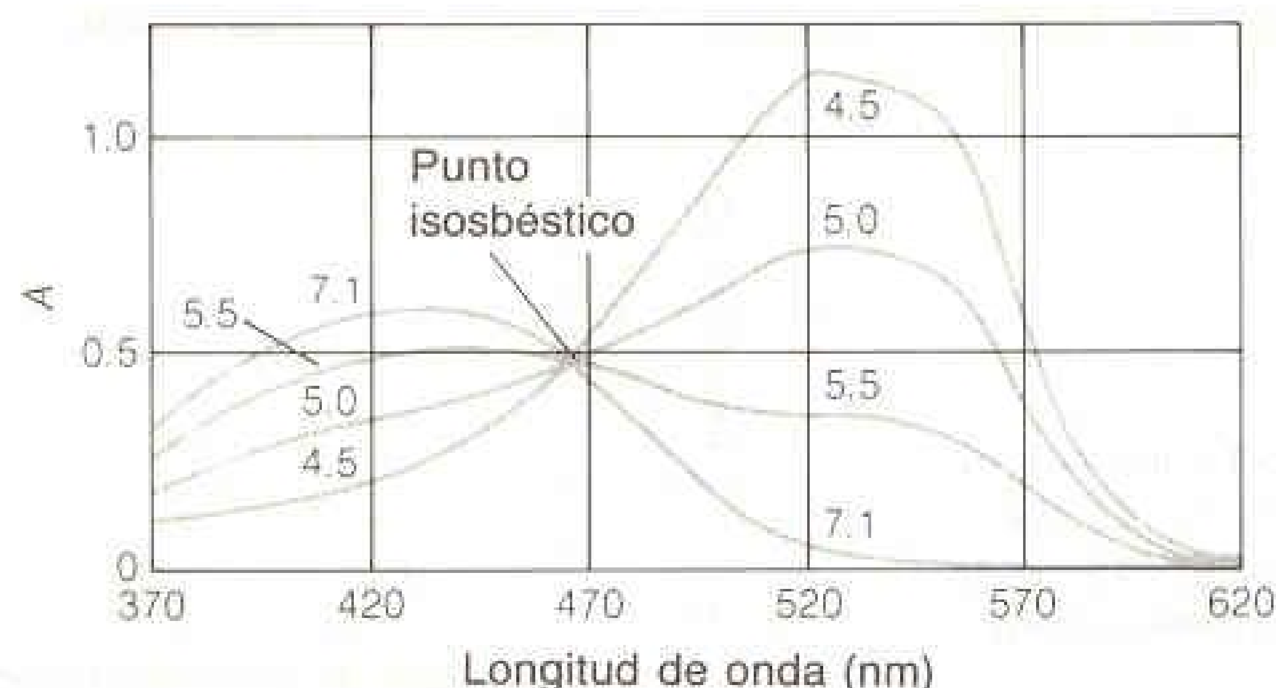


Figura 19-16
Espectro de absorción de una solución de rojo de metilo 3.7×10^{-4} M en función del pH, entre pH 4.5 y 7.1. [E. J. King, *Acid-Base Equilibria* (Oxford: Pergamon Press, 1965).]

En una solución de rojo de metilo a pH 4.5, el compuesto de color rojo HIn es la especie predominante. A medida que el pH aumenta, se forma la especie In^-, amarilla. Los espectros de estas dos especies (a la misma concentración) se cruzan a 465 nm. Dado que la solución contiene esencialmente las especies HIn e In^- en el intervalo de pH de 4.5 a 7.1, todos los espectros de la Fig. 19-16 se cruzan en un punto.

A fin de explicar esto escribamos la ecuación para la absorbancia de la solución a 465 nm:

$$A^{465} = \varepsilon_{\mathrm{HIn}}^{465} b[\mathrm{HIn}] + \varepsilon_{\mathrm{In}^-}^{465} b[\mathrm{In}^-] \qquad (19\text{-}21)$$

Pero, como los espectros de las especies HIn e In^- puras (a la misma concentración) se cruzan a 465 nm, $\varepsilon_{\mathrm{HIn}}^{465}$ debe ser igual a $\varepsilon_{\mathrm{In}^-}^{465}$. Haciendo $\varepsilon_{\mathrm{HIn}}^{465} = \varepsilon_{\mathrm{In}^-}^{465} = \varepsilon^{465}$, la ecuación 19-21 puede factorizarse como sigue:

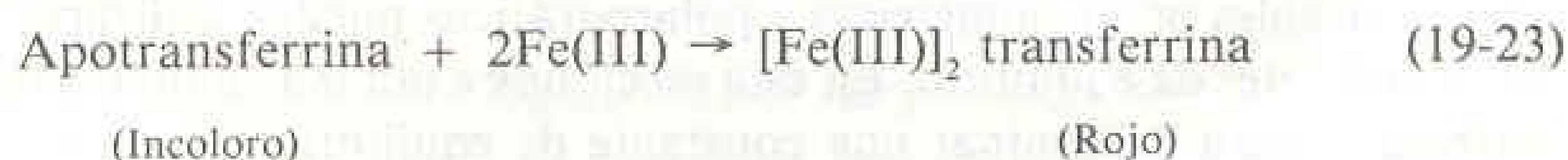
$$A^{465} = \varepsilon^{465} b([\mathrm{HIn}] + [\mathrm{In}^-]) \qquad (19\text{-}22)$$

En la Fig. 19-16, todas las soluciones contienen la misma concentración total de rojo de metilo (= [HIn] + $[In^-]$). Sólo el pH varía. Por esto, la suma de las concentraciones en la ecuación 19-16 es constante, y A^{465} es constante. *La presencia de un punto isosbéstico durante una reacción química es una buena prueba de que sólo están presentes dos especies principales.*†

Un punto isosbéstico se observa cuando $\varepsilon_X = \varepsilon_Y$ y [X] = [Y] es constante.

19-7 TITULACIONES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

La absorción de luz es una de tantas propiedades físicas cuyo cambio puede utilizarse para vigilar el avance de una titulación. Por ejemplo, una solución de transferrina, proteína portadora de hierro, puede titularse con hierro para medir el contenido de transferrina. La transferrina sin hierro, llamada apotransferrina, es incolora. Cada molécula se une a dos átomos de Fe(III) y tiene peso molecular de 81 000. Cuando el hierro se une a la proteína, se produce un color rojo ($\lambda_{máx}$ = 465 nm). La aparición del color rojo puede utilizarse para seguir el curso de la titulación de una cantidad desconocida de transferrina con una solución estándar de Fe(III).



$$\underset{\text{(Incoloro)}}{\text{Apotransferrina}} + 2\mathrm{Fe(III)} \rightarrow \underset{\text{(Rojo)}}{[\mathrm{Fe(III)}]_2 \text{ transferrina}} \qquad (19\text{-}23)$$

† En ciertas condiciones, es posible que una solución con más de dos especies principales presente un punto isosbéstico. Véase D. V. Stynes, *Inorg. Chem.*, **14**, 453 (1975).

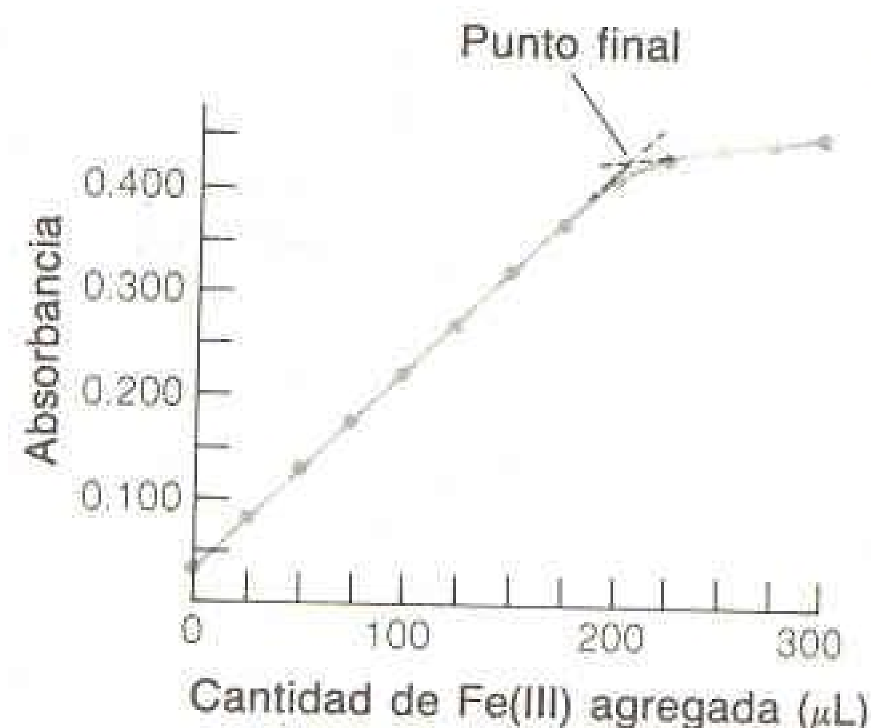


Figura 19-17
Titulación espectrofotométrica de transferrina con Fe(III). La absorbancia inicial de la solución antes de agregar el hierro se debe a una impureza coloreada.

El nitroacetato férrico se utiliza porque el ion férrico no complejado precipita en solución neutra. El nitrilotriacetato es $N(CH_2CO_2^-)_3$.

En la Fig. 19-17 se muestran los resultados de la titulación de 2.000 mL de una solución de apotransferrina con una solución de nitrilotriacetato férrico 1.79×10^{-3} M. Conforme se agrega el Fe(III) a la proteína se desarrolla el color rojo, y la absorbancia aumenta. Cuando la proteína se satura con el hierro, ya no prosigue la reacción con formación de color, y la curva se aplana bruscamente. La intersección extrapolada de las dos porciones rectas de la curva de titulación a 203 μL de Fe(III) en la Fig. 19-17 se considera el punto final. La absorbancia continúa aumentando lentamente después del punto de equivalencia porque la solución de nitriloacetato férrico tiene una ligera absorbancia a 465 nm.

Al construir la gráfica de la Fig. 19-17 debe considerarse el efecto de dilución, porque el volumen es diferente en cada punto. Cada punto representado corresponde a la absorbancia que se observaría *si la solución no se hubiera diluido de su volumen original de 2.000 mL*. Por ejemplo, la absorbancia observada después de agregar 125 μL (= 0.125 mL) de Fe(III) fue de 0.2260. El volumen de la solución fue 2.000 + 0.125 = 2.125 mL. Si el volumen hubiera sido de 2.000 mL, la absorbancia habría sido mayor que 0.260 en un factor de (2.125)/(2.000).

$$\text{Absorbancia corregida} = \left(\frac{\text{volumen total}}{\text{volumen inicial}}\right)(\text{absorbancia observada})$$

$$= \left(\frac{2.125}{2.000}\right)(0.260) = 0.276 \qquad (19\text{-}24)$$

La absorbancia graficada en la figura es 0.276, el valor corregido.

19-8 MEDICIÓN DE UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO: GRÁFICA DE SCATCHARD

Como la absorbancia es proporcional a la *concentración* (no a la actividad), las concentraciones deben convertirse en actividades para obtener las verdaderas constantes de equilibrio. Algunas veces esto es fácil de hacer, pero otras no. En esta sección no se consideran los coeficientes de actividad.

Para medir una constante de equilibrio es necesario medir la concentración (realmente la actividad) de las especies implicadas en el equilibrio. Normalmente no es necesario medir todas las concentraciones, debido a que unas están relacionadas con otras mediante varias ecuaciones de balance de masa. En general, cualquier propiedad física que se relacione con concentración o actividad puede utilizarse para determinar una constante de equilibrio. Se ha visto de qué forma el pH u otras variables potenciométricas y polarográficas pueden utilizarse para determinar constantes de equilibrio. En esta sección se examina cómo puede usarse la absorbancia para determinar una constante de equilibrio.†

† Un excelente artículo sobre los aspectos prácticos de este tema es el de R. W. Ramette, *J. Chem. Ed.*, **44**, 647 (1967).

Centremos la atención en el equilibrio más simple, en el que las especies P y X reaccionan para formar PX.

$$P + X \rightleftharpoons PX \qquad (19\text{-}25)$$

Quitándose las telarañas del cerebro, uno puede darse cuenta de que la ecuación 19-27 es una ecuación de balance de masa.

Omitiendo los coeficientes de actividad, se puede escribir

$$K = \frac{[PX]}{[P][X]} \qquad (19\text{-}26)$$

Consideremos una serie de soluciones en las que a una cantidad constante de P se agregan incrementos de X. Si a la concentración total de P (en la forma P o PX) se le llama P_0, es posible expresar

$$P_0 = [P] + [PX] \qquad (19\text{-}27)$$

o bien

$$[P] = P_0 - [PX] \qquad (19\text{-}28)$$

Ahora la expresión del equilibrio (ecuación 19-26) puede reagruparse como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{[PX]}{[X]} &= K[P] \\ &= K(P_0 - [PX]) \end{aligned} \qquad (19\text{-}29)$$

Una gráfica de [PX]/[X] en función de [PX] tiene pendiente $-K$, y se denomina **gráfica de Scatchard.**† Se utiliza ampliamente (en varias formas) para determinar constantes de equilibrio, especialmente en bioquímica.

Una *gráfica de Scatchard* es una gràfica de [PX]/[X] en función de [PX]. La pendiente es $-K$.

Si encontramos [PX], podemos calcular [X] con el balance de masa:

$$X_0 = [\text{total X}] = [PX] + [X] \qquad (19\text{-}30)$$

Para medir [PX] es posible usar la absorbancia de la solución. Supóngase que tanto P como PX tienen cierta absorbancia a cierta longitud de onda, pero que X no tiene absorbancia a esta longitud de onda. Supóngase además, para simplificar, que todas las mediciones se hacen en una celda de 1.00 cm de espesor. Esto permite omitir b (= 1.00 cm) al escribir la ley de Beer.

La absorbancia de la solución a una longitud de onda dada es la suma de las absorbancias de PX y P:

$$A = \varepsilon_{PX}[PX] + \varepsilon_P[P] \qquad (19\text{-}31)$$

Sustituyendo $[P] = P_0 - [PX]$, puede escribirse

$$A = \varepsilon_{PX}[PX] + \underbrace{\varepsilon_P P_0}_{A_0} - \varepsilon_P[PX] \qquad (19\text{-}32)$$

Pero ε_{P0} es A_0, la absorbancia inicial antes de agregar X. Reagrupando la ecuación 19-32 se tiene

$$\begin{aligned} A &= [PX](\varepsilon_{PX} - \varepsilon_P) + \varepsilon_P P_0 \\ &= [PX]\Delta\varepsilon + A_0 \end{aligned} \qquad (19\text{-}33)$$

† G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 660 (1949).

donde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{PX} - \varepsilon_P$. Despejando [PX] en la ecuación 19-33:

$$[PX] = \frac{A - A_0}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta A}{\Delta\varepsilon} \tag{19-34}$$

donde ΔA es la absorbancia observada menos la absorbancia inicial para cada punto de la titulación.

Sustituyendo el valor de [PX] de la ecuación 19-34 en la ecuación 19-29 se obtiene un resultado muy útil:

$$\frac{\Delta A}{\Delta\varepsilon[X]} = K\left(P_0 - \frac{\Delta A}{\Delta\varepsilon}\right)$$

Un resultado muy útil.

$$\frac{\Delta A}{[X]} = K\,\Delta\varepsilon P_0 - K\,\Delta A \tag{19-35}$$

Esto es, una gráfica de $\Delta A/[X]$ en función de ΔA debe ser una recta con pendiente $-K$. De esta forma, la medición de las absorbancias mientras P se titula con X puede utilizarse para encontrar la constante de equilibrio para la reacción de X con P.

Suelen presentarse dos casos al aplicar la ecuación 19-35. Si la constante de asociación es pequeña, entonces se requieren grandes concentraciones de X para observar la formación de PX. Por lo tanto, $X_0 \gg P_0$, y en la ecuación 19-35 la concentración de X no combinada puede fijarse igual a la concentración total, X_0. Por otro lado, si K no es pequeña, entonces [X] no es igual a X_0, y [X] debe medirse de algún modo. El mejor procedimiento consiste en hallar [X] de manera independiente, bien sea midiendo a otra longitud de onda o midiendo una propiedad física distinta.

Desafío: Utilice la sustitución $[X] = X_0 - [PX]$ para demostrar que la ecuación 19-35 puede reescribirse en la forma

$$\frac{\Delta A}{X_0 - \dfrac{\Delta A}{\Delta\varepsilon}} = KP_0\,\Delta\varepsilon - K\,\Delta A \tag{19-36}$$

Si se conoce $\Delta\varepsilon$ ($= \varepsilon_{PX} - \varepsilon_P$), la ecuación 19-36 permite utilizar solamente la absorbancia medida para construir la gráfica de Scatchard: $\Delta A/[X_0 - (\Delta A/\Delta\varepsilon)]$ en función de ΔA.

En la práctica, los errores inherentes a la gráfica de Scatchard a menudo son importantes, y a veces pasan inadvertidos. Definiendo la fracción de saturación de P como

$$\text{Fracción de saturación} = S = \frac{[PX]}{P_0} \tag{19-37}$$

puede demostrarse que los datos más exactos se obtienen cuando $0.2 \lesssim S \lesssim 0.8$.[†] Además, los datos deben obtenerse en un intervalo que represente alrededor del 75% del total de la curva de saturación antes de que pueda verificarse que se obedece el equilibrio (ecuación 19-25). Muchas personas han cometido errores al no explorar suficientemente la curva de asociación y al no incluir la región $0.2 \lesssim S \lesssim 0.8$.

[†] D. A. Deranleau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4044 (1969).

19-9 MÉTODO DE VARIACIÓN CONTINUA

En la sección anterior se consideró el equilibrio

$$P + X \rightleftharpoons PX \qquad (19\text{-}25)$$

Supóngase que pueden formarse varios complejos:

$$P + 2X \rightleftharpoons PX_2 \qquad (19\text{-}38)$$

$$P + 3X \rightleftharpoons PX_3 \qquad (19\text{-}39)$$

pero que en ciertas condiciones predomina un complejo (digamos PX_2). El **método de variación continua** (también llamado *método de Job*) es una técnica para identificar la estequiometría del complejo predominante.

El procedimiento clásico consiste en hacer mezclas con alícuotas de soluciones equimolares de P y X (quizá seguidas de una dilución a volumen constante), de manera que la concentración total (formal) de P + X permanezca constante. Por ejemplo, soluciones patrón que contienen P 2.50 mM y X 2.50 mM pueden mezclarse como se muestra en la Tabla 19-3 para obtener una relación variable de X:P, pero manteniendo una concentración total constante de 1.00 mM. La absorbancia de cada solución se mide a una longitud de onda apropiada, y se grafica la absorbancia *corregida* (que se define enseguida) contra la fracción molar de X. *Se alcanza una absorbancia máxima a la composición que corresponde a la estequiometría del complejo predominante.*

La absorbancia corregida se define como la absorbancia medida menos las absorbancias de P y de X libres por separado:

$$\begin{matrix}\text{Absorbancia}\\ \text{corregida}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{absorbancia}\\ \text{medida}\end{matrix} - \varepsilon_P \cdot b \cdot P_T - \varepsilon_X \cdot b \cdot X_T \qquad (19\text{-}40)$$

donde ε_P y ε_X son las absortividades molares de P pura y X pura, *b* es el trayecto óptico de la muestra (espesor de la celda), y P_T y X_T son las concentraciones tota-

Tabla 19-3
Soluciones para el método de variación continua.†

mL de P 2.50 mm	mL de X 2.50 mm	Relación molar (X:P)	Fracción molar de X $\left(\frac{\text{mol X}}{\text{mol X + mol P}}\right)$
1.00	9.00	9.00:1	0.900
2.00	8.00	4.00:1	0.800
2.50	7.50	3.00:1	0.750
3.33	6.67	2.00:1	0.667
4.00	6.00	1.50:1	0.600
5.00	5.00	1.00:1	0.500
6.00	4.00	1:1.50	0.400
6.67	3.33	1:2.00	0.333
7.50	2.50	1:3.00	0.250
8.00	2.00	1:4.00	0.200
9.00	1.00	1:9.00	0.100

† Todas las soluciones se diluyen a un volumen total de 25.0 mL con un tampón.

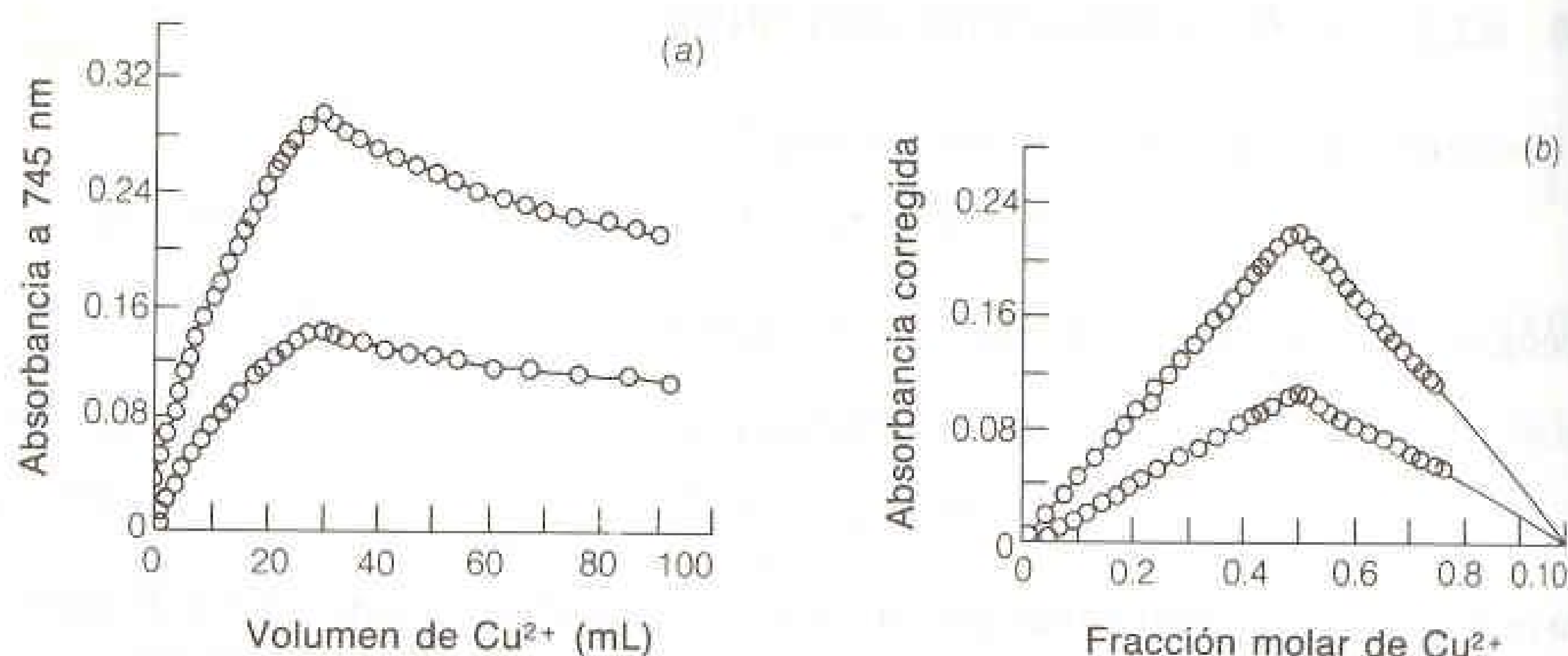


Figura 19-18
Titulación espectrofotométrica de 30.0 mL de EDTA en solución tampón de acetato con $CuSO_4$ en la misma solución. *Curva superior:* $C_{EDTA} = C_{Cu^{2+}} = 5.00$ mM. *Curva inferior:* $C_{EDTA} = C_{Cu^{2+}} = 2.50$ mM. La absorbancia no se ha "corregido" en forma alguna. (b) Transformación de los datos de la parte (a) al sistema de coordenadas del formato de fracción molar. La absorbancia de $CuSO_4$ libre a la misma concentración formal se sustrajo de cada punto en la parte (a). [De Z. D. Hill y P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.*, **63**, 162 (1986).]

les (formales) de P y X en la solución. Para la primera solución de la Tabla 19-3, $P_T = (1.00/25.0)(2.50 \text{ mM}) = 0.100$ mM y $X_T = (9.00/25.0)(2.50 \text{ mM}) = 0.900$ mM. En muchos experimentos, P o X (o ambas) no absorben a la longitud de onda de interés, de manera que no es necesaria la corrección de la absorbancia.

La absorbancia máxima se produce a la fracción molar de X que corresponde a la estequiometría del complejo. Si el complejo que predomina es PX_2, el máximo ocurre a (fracción molar de X) $= 2/(2 + 1) = 0.667$. Si el complejo predominante es P_3X, el máximo se presentará a (fracción molar de X) $= 1/(1 + 3) = 0.250$.

Algunas precauciones que deben tomarse en este procedimiento son:

1. Verificar que el complejo sigue la ley de Beer.
2. Usar fuerza iónica y pH constantes, si procede.
3. Tomar lecturas a más de una longitud de onda; el máximo debe ocurrir a la misma fracción molar para cada longitud de onda.
4. Hacer experimentos a diferentes concentraciones totales de P + X. Si se prepara un segundo conjunto de soluciones como en la Tabla 19-3, pero con una concentración patrón de 5.00 mM, aún así el máximo debe presentarse a la misma fracción molar.

Si bien el método de variación continua puede aplicarse a muchas soluciones separadas, como en la Tabla 19-3, es más conveniente hacer una titulación y graficar los datos en el formato de la Fig. 19-18b.† En la Fig. 19-18a se presentan los resultados para la titulación de EDTA con Cu^{2+}. En la Fig. 19-18b la abscisa se transforma en fracción molar de Cu^{2+} (= moles de Cu^{2+}/[moles de Cu^{2+} + moles de EDTA]) en lugar de mL de Cu^{2+}. Cada absorbancia en la segunda curva se corrige con la absorbancia de una cantidad igual de solución de Cu^{2+} pura, la cual absorbe a la longitud de onda de interés. El EDTA es transparente a esta longitud de onda.

Método de variación continua:

$$P + nX \rightleftharpoons PX_n$$

La máxima absorbancia ocurre cuando (fracción molar de X) $= n/(n + 1)$.

El máximo muy acentuado a la fracción molar 0.5 indica la formación de un complejo 1:1. Si la constante de equilibrio no es grande, el máximo es más obtuso que en la Fig. 19-18b.

19-10 LUMINISCENCIA

El término *luminiscencia* se refiere a cualquier emisión de radiación, incluyendo tanto la fluorescencia (emisión singulete → singulete) como la fosforescencia (emisión triplete → triplete).

Si bien las mediciones de absorción representan en la actualidad la mayor parte de los métodos analíticos espectrofotométricos, el uso de las mediciones de luminis-

† Z. D. Hill y P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.*, **63**, 162 (1986).

cencia tendrá un incremento en el futuro. Esto se debe a que tales mediciones son más sensibles que las de absorción, y a que los instrumentos que explotan esta ventaja se vuelven más comunes. Sin embargo, las mediciones de luminiscencia no son aplicables universalmente, ya que muchas moléculas cuando son irradiadas producen emisiones débiles o despreciables.

Relación entre Espectros de Absorción y de Emisión

En general, la fluorescencia y la fosforescencia moleculares se observan a una energía *menor* que la propia de la radiación absorbida (la energía de *excitación*). Esto es, la radiación que emiten las moléculas tiene mayor longitud de onda que la radiación que ellas absorben. Un ejemplo típico se muestra en la Fig. 19-19. Tratemos de entender por qué ocurre una emisión de energía más baja, por qué hay tanta estructura en la Fig. 19-19, y por qué el espectro de emisión es aproximadamente la imagen en el espejo del espectro de absorción.

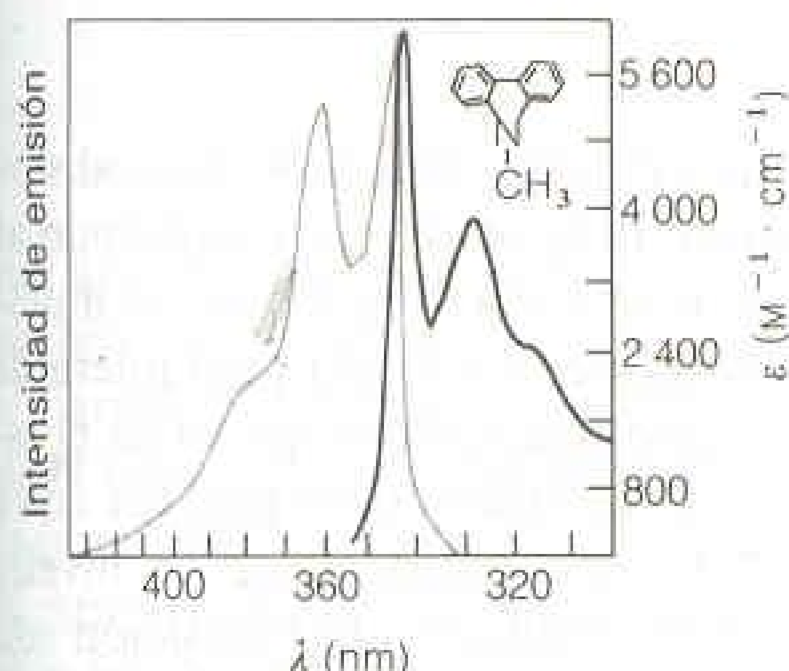


Figura 19-19
Espectros de absorción (*línea negra*) y de emisión (*línea gris*) del *N*-metilcarbazol en ciclohexano, que ilustran la relación aproximada de imagen en el espejo entre la absorbancia y la emisión. [I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Nueva York: Academic Press, 1971).]

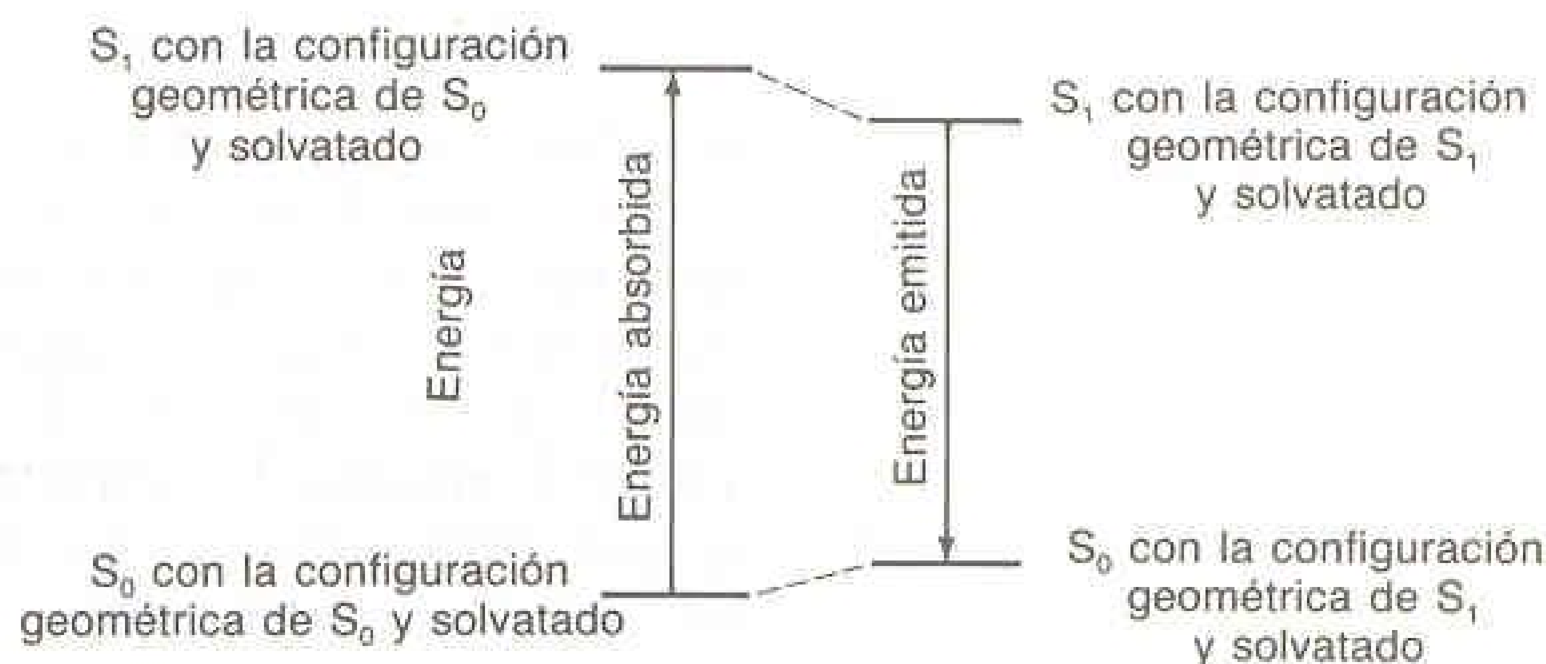


Figura 19-20
Diagrama que muestra por qué la energía absorbida es mayor que la energía emitida.

Una molécula que absorbe radiación se encuentra inicialmente en su estado electrónico basal, S_0. Esta molécula presenta cierta configuración geométrica y cierta solvatación. Supóngase que el estado excitado es S_1. Cuando la radiación se absorbe inicialmente, la molécula excitada posee todavía su configuración S_0 y la misma solvatación (Fig. 19-20). Muy corto tiempo después de la excitación, la geometría y la solvatación cambian a sus valores más favorables para el estado S_1. Esto debe reducir la energía de la molécula excitada. Cuando una molécula en S_1 fluoresce, regresa a su estado S_0 pero conserva la geometría y solvatación de S_1. Esta configuración inestable debe tener mayor energía que una molécula en S_0, con geometría y solvatación S_0. Como se muestra en la Fig. 19-20, el efecto neto es que la energía de emisión es menor que la energía de excitación.

Las transiciones electrónicas son tan rápidas comparadas con el movimiento nuclear, que cada átomo tiene casi la misma posición y cantidad de movimiento antes y después de la transición. Esto se denomina *principio de Franck-Condon*.

La Fig. 19-21 explica la estructura en los espectros y muestra por qué el espectro de emisión es aproximadamente la imagen en el espejo del espectro de absorción. La estructura del espectro de absorción se debe a la absorción de cero o más cuantos de energía vibracional más un cuanto de energía electrónica. En solventes polares, la estructura vibracional a menudo se ensancha hasta hacerse irreconocible, y sólo se observa una ancha curva envolvente de absorción. En la Fig. 19-19 el solvente

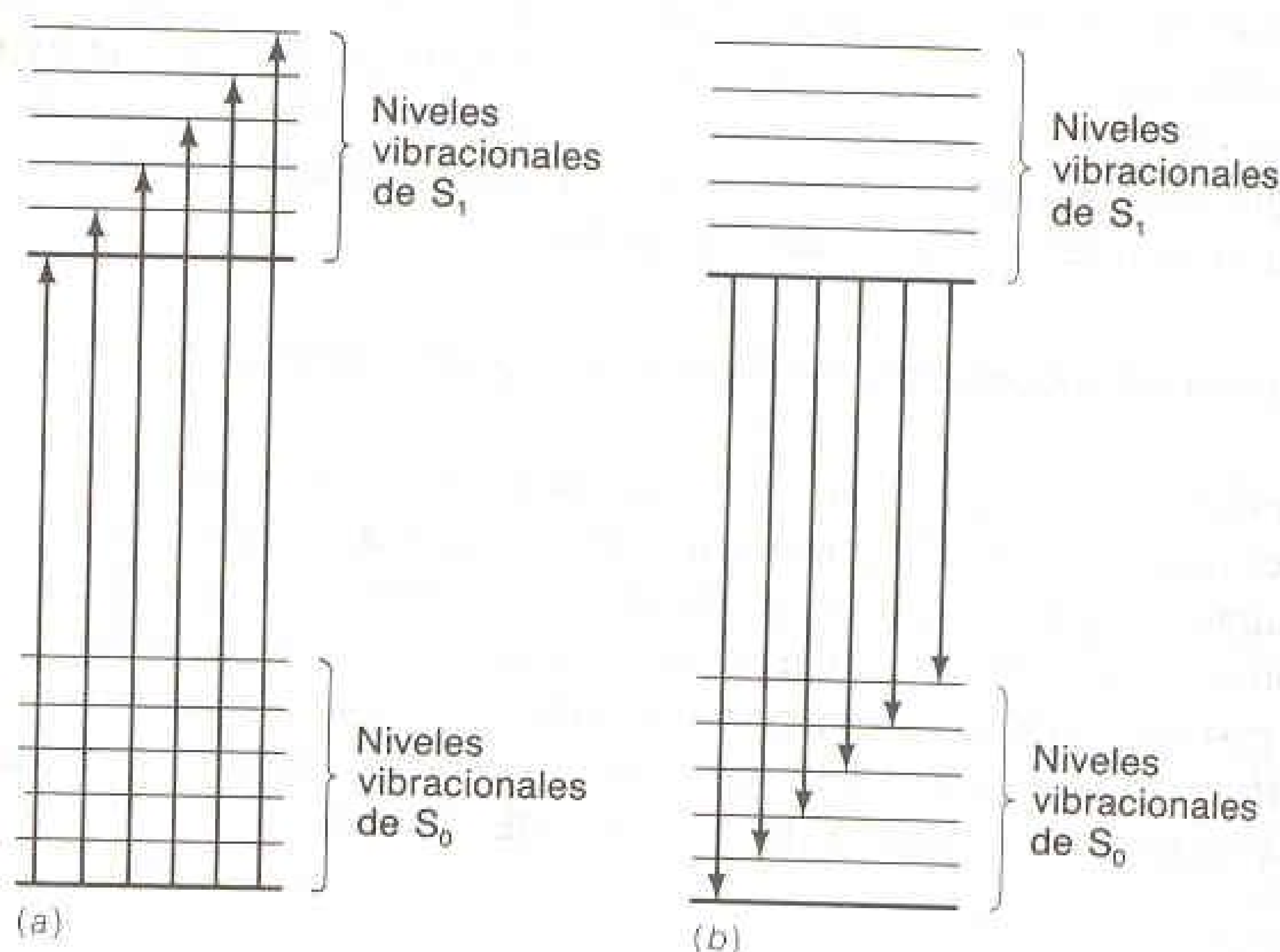


Figura 19-21
Diagrama de niveles de energía que muestra por qué se observa estructura en los espectros de (a) absorción y (b) emisión, y por qué los espectros parecen imágenes en el espejo uno de otro.

es ciclohexano, y la estructura vibracional es muy evidente. Después de la absorción, la molécula en el estado vibracional excitado de S_1 se relaja, regresando al nivel basal vibracional de S_1 antes de emitir cualquier radiación. Como se muestra en la Fig. 19-21, la emisión a partir de S_1 puede ocurrir hacia cualquiera de los niveles vibracionales de S_0. Esto da por resultado una serie de picos en el espectro de emisión. Los espectros de absorción y de emisión corresponden entre sí aproximadamente como imágenes en el espejo si los espacios entre los niveles vibracionales son más o menos iguales y si las probabilidades de transición son similares.†

Intensidad de Emisión

En la Fig. 19-22 se muestra el esquema general de un experimento de emisión. Un monocromador selecciona una longitud de onda de excitación, y la luminiscencia se examina con un segundo monocromador el cual suele colocarse de manera que forme un ángulo de 90° con la luz incidente. Manteniendo fija la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) y haciendo un barrido de la radiación emitida, se obtiene un **espectro de emisión.** Un espectro de emisión es una gráfica de la intensidad de la emisión contra la longitud de onda de ésta. Si la longitud de onda de emisión (λ_{em}) se mantiene constante y se hace variar la longitud de onda de excitación, se obtiene **un espectro de excitación.** Un espectro de excitación es una gráfica de la intensidad de emisión contra la longitud de onda de la excitación.

Espectro de emisión: λ_{ex} constante y λ_{em} variable

Espectro de excitación: λ_{ex} variable y λ_{em} constante

Desafío: Explique por qué un espectro de excitación tiene gran semejanza con el espectro de absorción.

En la espectroscopía de emisión se mide la intensidad absoluta de la emisión, en lugar de la fracción de potencia radiante que alcanza el detector. En vista de que todos los fotomultiplicadores (u otros detectores) tienen diferentes respuestas para diferentes longitudes de onda, el espectro de emisión registrado no es un perfil verdadero de la intensidad de emisión contra su longitud de onda. Este efecto no tiene consecuencias para mediciones analíticas en las que se emplea una sola longi-

† La dependencia de la intensidad de emisión respecto al pH es un reflejo de las propiedades ácido-base del estado excitado. Un experimento para determinar pK_a del estado excitado del 2-naftol ha sido descrito por J. van Stam y J.-E. Löfroth, *J. Chem. Ed.*, **63**, 181 (1986).

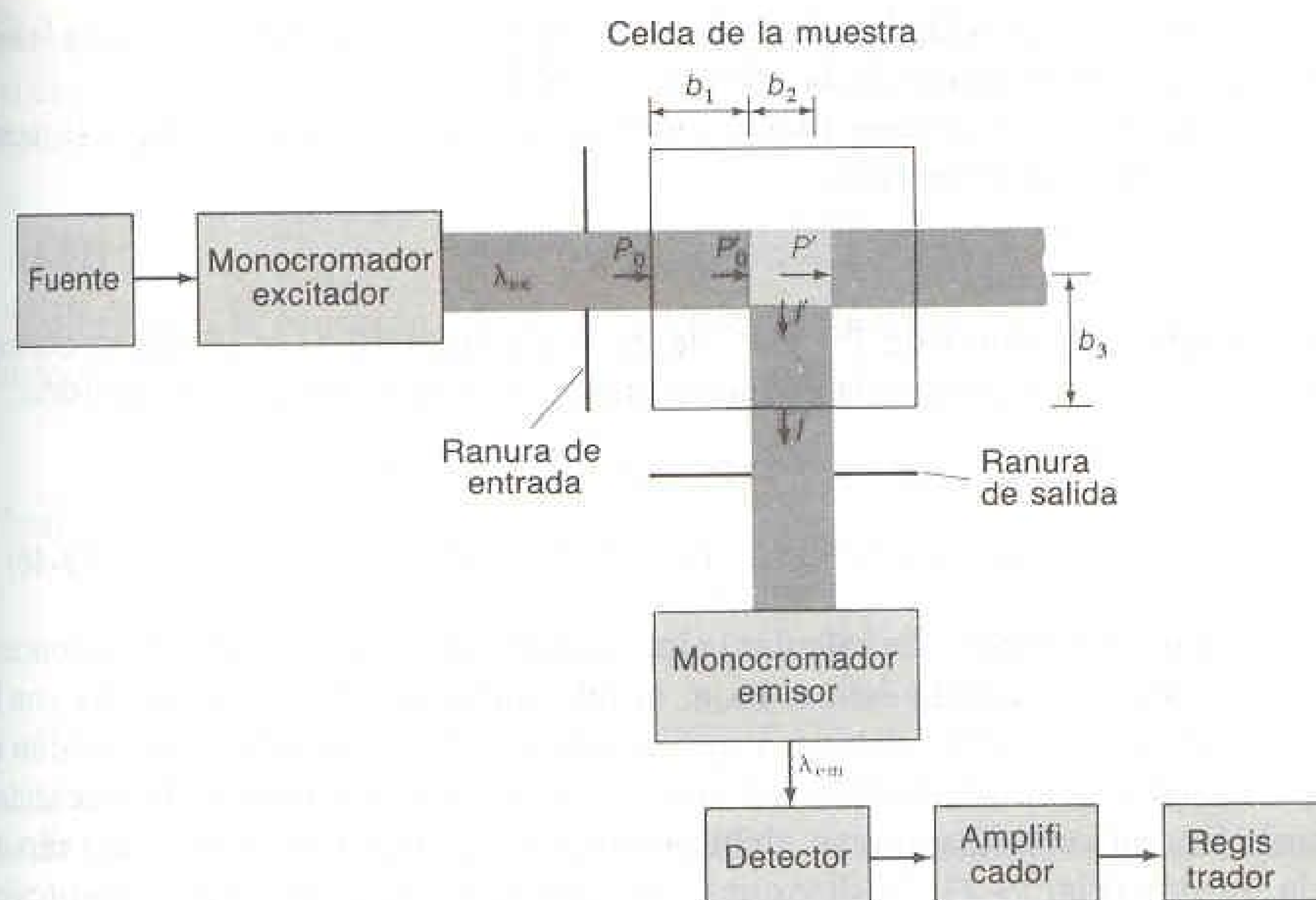


Figura 19-22
Diagrama de bloques de un espectrofotómetro de fluorescencia, con la celda de muestra amplificada para ilustrar diferentes trayectorias ópticas.

tud de onda de emisión. Si se requiere un perfil real (lo que es raro), es necesario calibrar el detector.

Para establecer una relación entre la potencia radiante incidente y la intensidad de la emisión, consideremos la celda con muestra de la Fig. 19-22. Se espera que la intensidad de la emisión sea proporcional a la potencia radiante absorbida por la muestra. Esto es, cierta porción de la radiación absorbida aparecerá como emisión en un conjunto dado de condiciones (solvente, temperatura, etc.). La ranura de salida en la Fig. 19-22 es para observar la emisión de una región cuya anchura es b_2.

Sea P_0 la potencia radiante incidente que alcanza la celda. En la Fig. 19-22, la muestra absorbe una parte de ella durante el trayecto de longitud b_1. La potencia radiante que alcanza la región central de la celda se encuentra debilitada por la absorbancia durante el trayecto b_1:

$$\text{Potencial que incide en la región central} = P'_0 = P_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{ex} b_1 c} \qquad (19\text{-}41)$$

La ecuación 19-41 es una consecuencia de la ley de Beer:

$$\varepsilon_{ex} b_1 c = A = \log\left(\frac{P_0}{P'_0}\right)$$
$$\Rightarrow \quad P'_0 = P_0 10^{-\varepsilon_{ex} b_1 c}$$

donde ε_{ex} es la absortividad molar para la longitud de onda λ_{ex}. La potencia radiante del haz después de que éste ha recorrido la distancia extra b_2 es

$$P' = P'_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{ex} b_2 c} \qquad (19\text{-}42)$$

La intensidad de emisión, I, es proporcional a la potencia radiante absorbida en la región central de la celda:

$$\text{Intensidad de emisión} = I' = k'(P'_0 - P') \qquad (19\text{-}43)$$

donde k' es una constante de proporcionalidad que depende de las condiciones y de la molécula emisora. No se observa toda la radiación emitida desde el centro de la celda hacia la ranura de salida. Parte de ella es absorbida por la solución entre el centro y el borde de la celda. La intensidad de emisión, I, que emerge de la celda está dada por la ley de Beer:

$$I = I' \cdot 10^{-\varepsilon_{em} b_3 c} \qquad (19\text{-}44)$$

donde ε_{em} es la absortividad molar a la longitud de onda de emisión y b_3 es la distancia del centro al borde de la celda (Fig. 19-22).

Combinando las ecuaciones 19-43 y 19-44 se obtiene una expresión para la intensidad de la emisión observada:

$$I = k'(P'_0 - P')10^{-\varepsilon_{em}b_3c} \tag{19-45}$$

Sustituyendo los valores de P'_0 y P' de las ecuaciones 19-41 y 19-42, se obtiene una relación entre la potencia radiante incidente y la intensidad de emisión:

$$\begin{aligned} I &= k'(P_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{ex}b_1c} - P_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{ex}b_1c} \cdot 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c})10^{-\varepsilon_{em}b_3c} \\ &= k'P_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{ex}b_1c}(1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c})10^{-\varepsilon_{em}b_3c} \end{aligned} \tag{19-46}$$

La ecuación 19-46 permite calcular la intensidad de emisión a partir de la concentración de soluto. Cuando ésta es baja, la intensidad de emisión aumenta con la concentración de analito, debido a que la absorción es pequeña y la emisión es proporcional a la concentración del emisor. A alta concentración, la intensidad de emisión realmente disminuye, debido a que la absorción aumenta más rápido que la emisión (Fig. 19-23). Se dice que la emisión es *atenuada* por la autoabsorción. A alta concentración, incluso la *forma* del espectro de emisión puede variar, debido a que tanto la absorción como la emisión dependen de la longitud de onda.

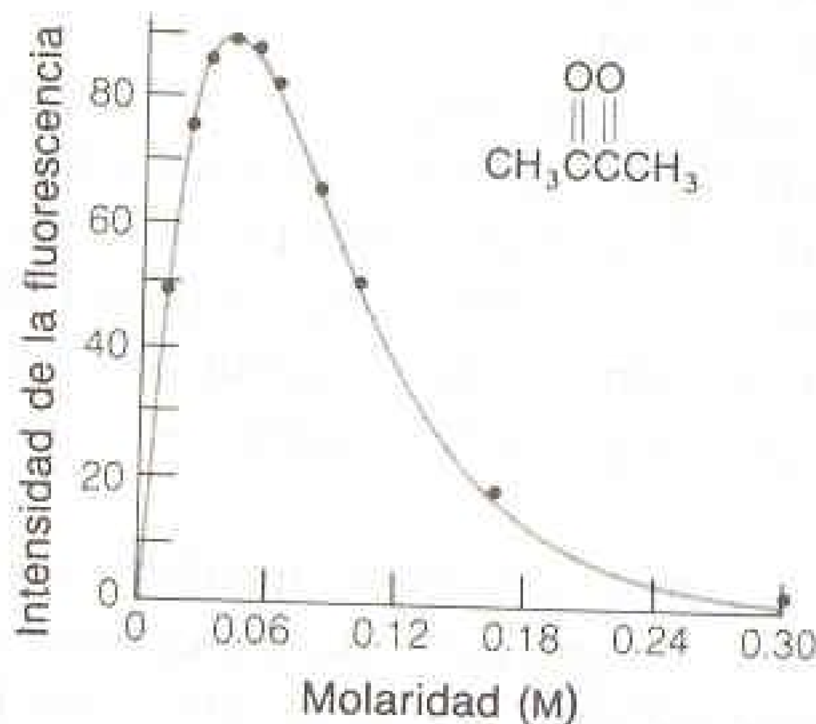


Figura 19-23
Diagrama de intensidad de fluorescencia contra concentración de biacetilo en CCl_4, con λ_{ex} = 422 nm y λ_{em} = 464 nm. [De G. Henderson, *J. Chem. Ed.*, **54**, 57 (1977).]

Para el análisis cuantitativo es de gran ayuda contar con una relación simple, monótona, de preferencia lineal, entre la intensidad de la emisión y la concentración de soluto. Cuando en la ecuación 19-46 la concentración c es suficientemente baja, dicha ecuación se simplifica en gran medida. Los experimentos analíticos sobre emisión suelen realizarse con soluciones tan diluidas que su absorbancia es despreciable. Esto quiere decir que los exponentes $\varepsilon_{ex}b_1c$, $\varepsilon_{ex}b_2c$ y $\varepsilon_{em}b_3c$ son muy pequeños, y que los términos $10^{-\varepsilon_{ex}b_1c}$, $10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$ y $10^{-\varepsilon_{em}b_3c}$ son muy cercanos a la unidad. Es posible sustituir $10^{-\varepsilon_{ex}b_1c}$ y $10^{-\varepsilon_{em}b_3c}$ por la unidad en la ecuación 19-46, siempre que la absorbancia sea despreciable. No puede sustituirse $10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$ por la unidad porque aparece en el término $1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$, al que haría igual a cero.

Para hallar el valor de $1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$ cuando $10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$ es cercano a la unidad, podemos desarrollar $10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$ en la serie de potencias:

La serie de la ecuación 19-47 se deduce de la relación $10^{-A} = (e^{\ln 10})^{-A} = e^{-A\ln 10}$ y del desarrollo en serie de potencias de e^x:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

$$10^{-\varepsilon_{ex}b_2c} = 1 - \varepsilon_{ex}b_2c \ln 10 + \frac{(\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10)^2}{2!} - \frac{(\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10)^3}{3!} + \cdots \tag{19-47}$$

El término $1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$ de la ecuación 19-46 viene a ser

$$1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c} = \varepsilon_{ex}b_2c \ln 10 - \frac{(\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10)^2}{2!} + \frac{(\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10)^3}{3!} - \cdots \tag{19-48}$$

Pero cuando la absorbancia de la solución es muy baja, $\varepsilon_{ex}b_2c$ es muy pequeño, y es una buena aproximación despreciar todo excepto el primer término de la serie de potencias:

$$1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c} \approx \varepsilon_{ex}b_2c \ln 10 \quad (\text{cuando } \varepsilon_{ex}b_2c \text{ es pequeño}) \qquad (19\text{-}49)$$

Sustituyendo la ecuación 19-49 en la 19-46, e igualando a la unidad los otros términos exponenciales, se tiene

$$I = k'P_0\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10$$

o bien

$$\boxed{I = kP_0c} \qquad (19\text{-}50)$$

En experimentos analíticos la absorbancia es baja, y la intensidad de la emisión está dada simplemente por $I = kP_0c$.

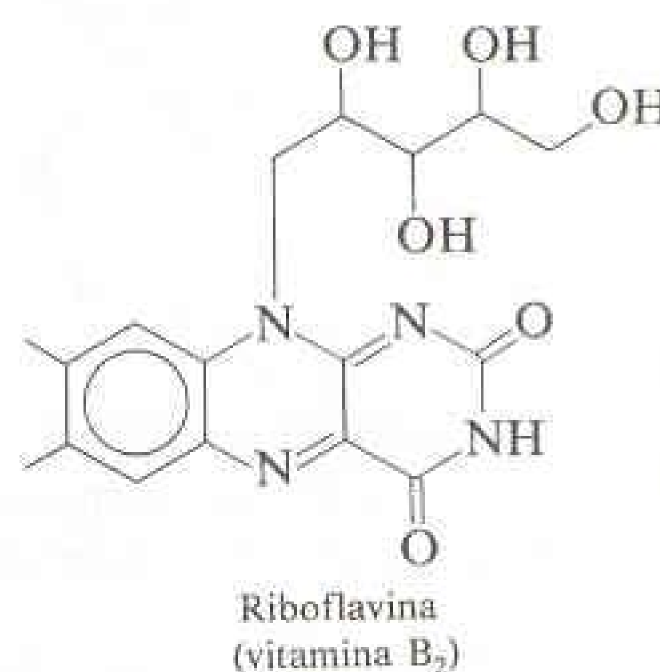
donde $k = k'\varepsilon_{ex}b_2 \ln 10$. Esto es, *cuando la absorbancia es pequeña, la intensidad de emisión es directamente proporcional a la concentración de la muestra, c, y a la potencia radiante incidente, P_0.*

Para la mayoría de las aplicaciones analíticas, la concentración del analito es suficientemente pequeña para que se cumpla la ecuación 19-50 y la intensidad de emisión sea directamente proporcional a la concentración. La relación lineal entre I y P_0 no se extiende hasta niveles de potencia arbitrariamente altos, pero proporciona una sensibilidad sustancialmente mayor en las mediciones de emisión comparadas con las mediciones de absorbancia. Esto es, la duplicación de la potencia radiante incidente duplica la intensidad de la emisión, mientras que el duplicar P_0 no tiene efecto alguno sobre la absorbancia. Otra ventaja de la fluorescencia es que la sensibilidad puede incrementarse simplemente con el uso de un detector más sensible.

Esta es la misma razón por la cual la nefelometría es más sensible que la turbidimetría. Se sugiere al lector que vea el Recuadro 9-1 si ha olvidado estas técnicas.

Luminiscencia en Química Analítica

Algunos analitos son fluorescentes por naturaleza y pueden analizarse directamente. En un procedimiento típico se establece una curva de calibración de la intensidad de luminiscencia en función de la concentración del analito. (Las muestras blanco invariablemente dispersan la luz, y deben pasarse en cada análisis.) Entre los compuestos naturalmente fluorescentes más importantes están la riboflavina (vitamina B_2), muchos fármacos, compuestos aromáticos policíclicos (una importante clase de carcinógenos), y proteínas.



Riboflavina (vitamina B_2)

Una demostración de la fluorescencia de la riboflavina puede encontrarse en D. S. Chatelier y H.B. Whitr, III, *J. Chem. Ed.*, **65**, 814 (1988).

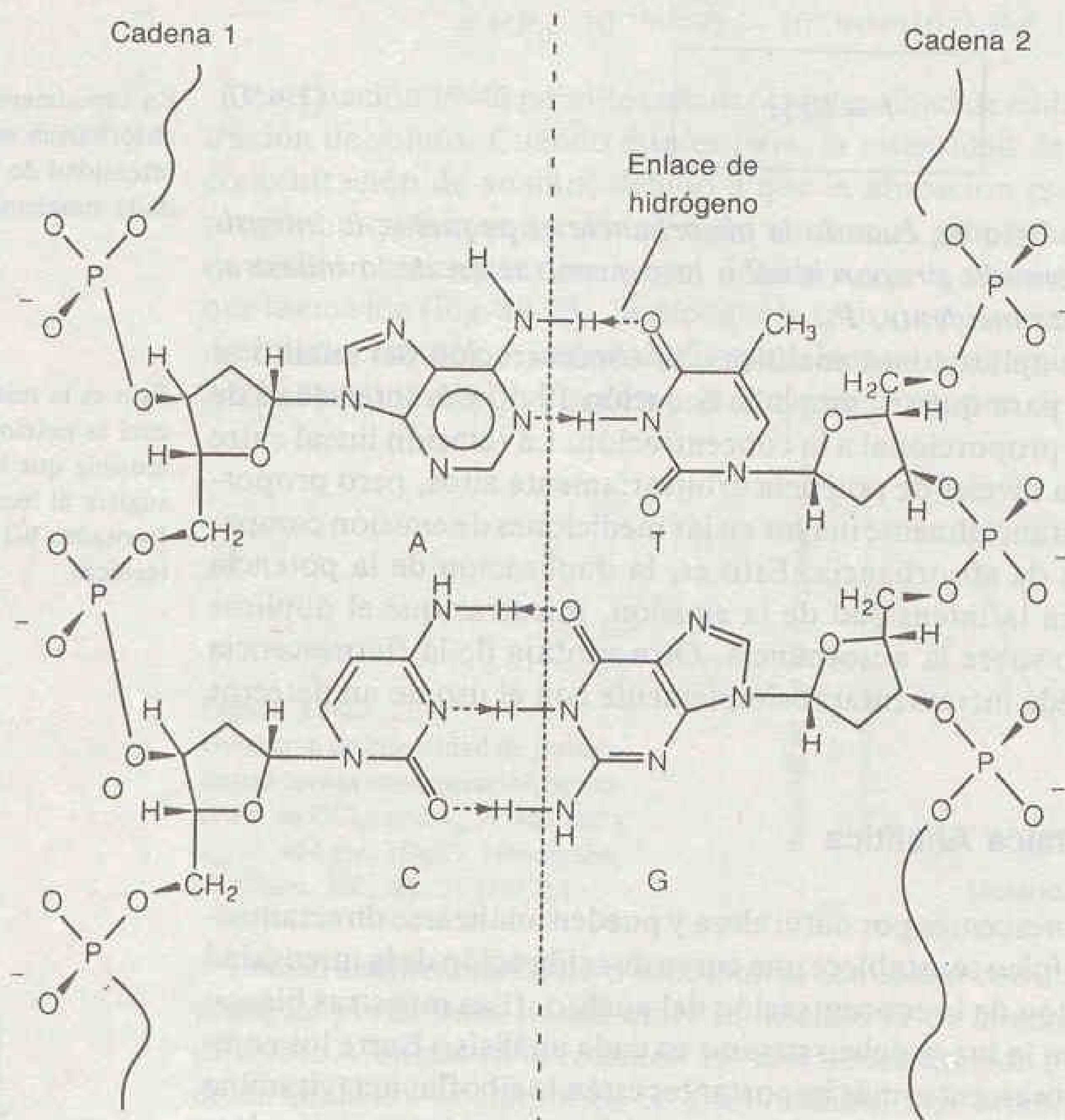
Pocos compuestos tienen la suficiente fluorescencia natural para ser analizados en forma directa. Sin embargo, acoplarlos a otra sustancia fluorescente es una forma fácil de hacer posibles análisis fluorimétricos sensibles. Por ejemplo, se han encontrado isocianatos alifáticos (RNCO) transportados por el aire en lugares de trabajo donde se emplean espumas de poliuretano. Dichos RNCO constituyen un verdadero peligro para la salud. En un procedimiento analítico sensible, una mezcla de isocianatos colectados de una muestra de aire se trata con 1-naftil-metilamina para formar derivados fluorescentes que pueden separarse por cromatografía de líquidos.†

† S. P. Levine, J. H. Hoggot, E. Chladek, G. Jungclaus y J. L. Gerlock, *Anal. Chem.*, **51**, 1106 (1979).

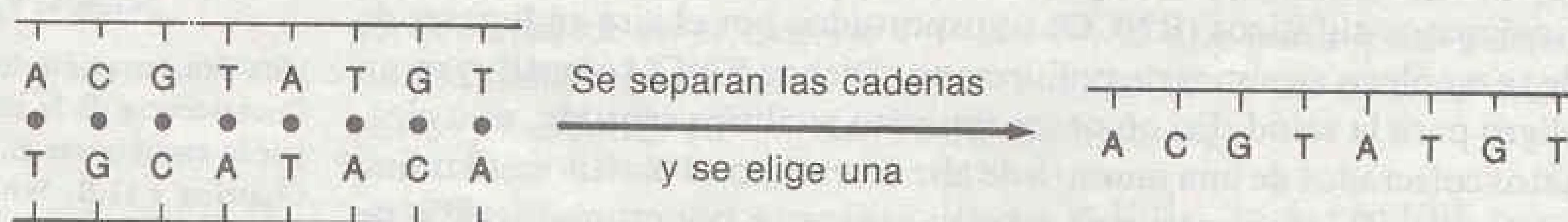
Recuadro 19-3 DETERMINACIÓN DE LA SECUENCIA DE NUCLEÓTIDOS EN EL DNA CON MARCAS FLUORESCENTES

La información genética está codificada en la secuencia de nucleótidos del ácido desoxirribonucleico (DNA). Los biólogos están comenzando la ardua tarea de trazar mapas de los genes mediante la dilucidación de la secuencia de nucleótidos en cada uno de los cromosomas humanos. Esto, a su vez, proporcionará información a nivel molecular sobre la forma en que funcionan los organismos vivos. Las marcas fluorescentes son fundamentales para la determinación automatizada de la secuencia de nucleótidos en el DNA.

El DNA está constituido por dos largas cadenas, arrolladas una respecto a la otra para formar una doble hélice. Las dos cadenas están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, como se muestra enseguida.

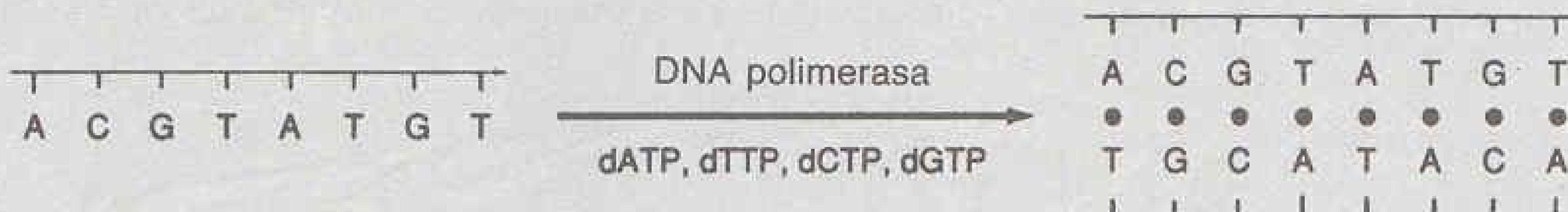


Los nucleótidos se designan con las letras A, T, C y G, que significan adenina, timina, citosina y guanosina. A y T siempre se unen entre sí, al igual que C y G. La determinación de la secuencia comienza separando las dos cadenas y eligiendo una.



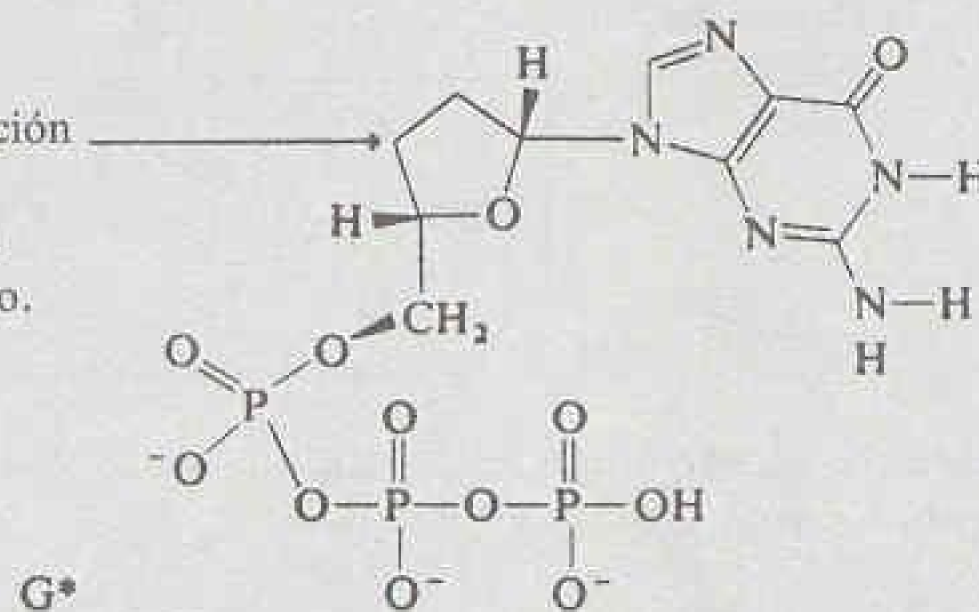
La cadena separada se usa entonces como *patrón* o plantilla para construir una nueva cadena con la secuencia complementaria. Por ejemplo, donde en la cadena original (patrón) hay A, en la cadena complementaria habrá T, y donde en la primera hay G en la segunda habrá C. La enzima DNA polimerasa realiza la síntesis de

la nueva cadena, empleando la cadena patrón y un suministro de las cuatro unidades fundamentales, designadas dATP, dTTP, dCTP y dGTP.



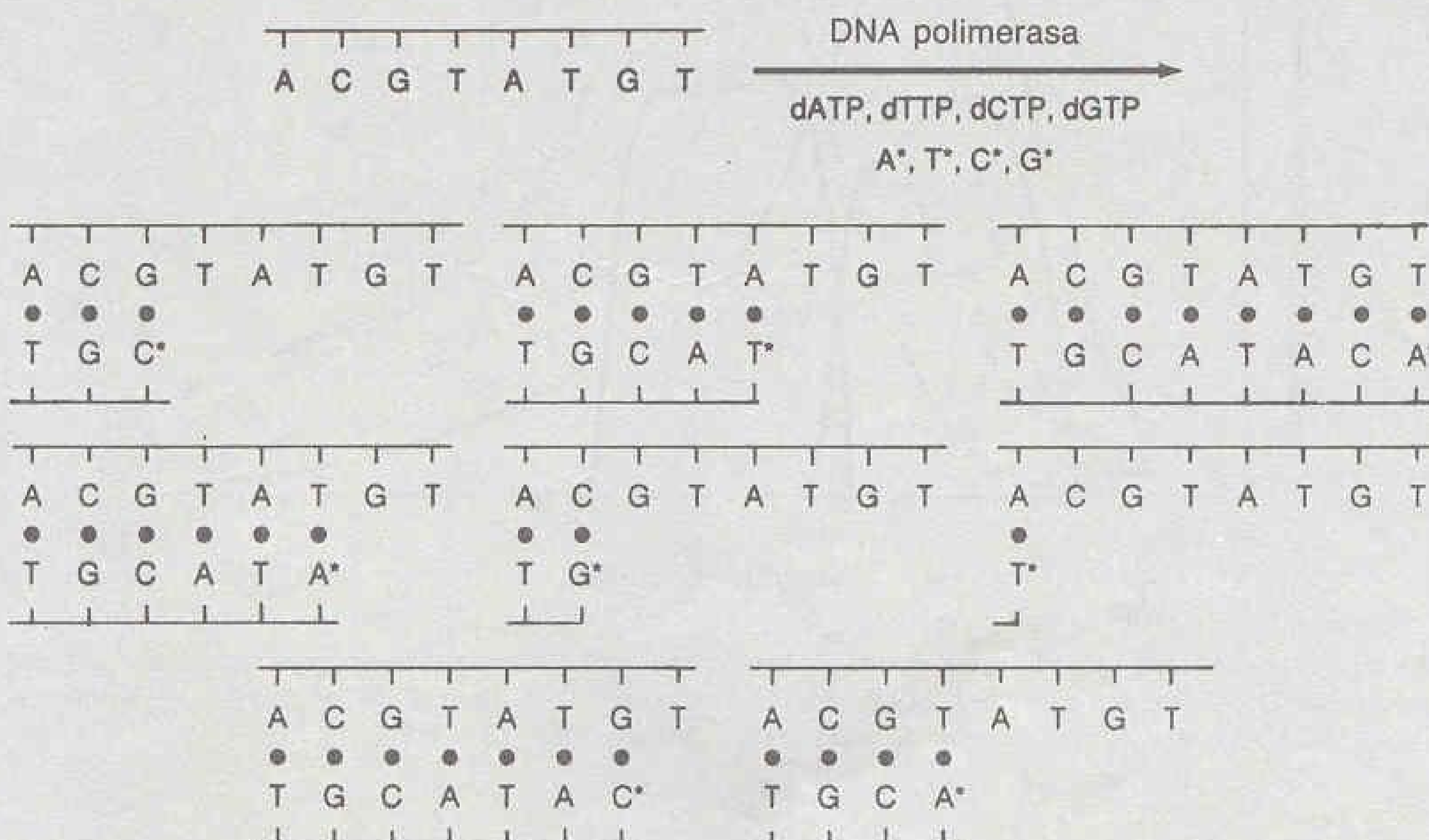
Para determinar la secuencia de una cadena de DNA, con el suministro normal de unidades de construcción se mezclan *unidades fundamentales de terminación de cadena.* Estas son similares a las correspondientes dATP, dTTP, dCTP y dGTP, excepto que carecen del grupo hidroxilo necesario para formar el siguiente enlace en la cadena.

Las unidades fundamentales de terminación de cadena (en este caso G) carecen del grupo OH necesario para que la cadena continúe creciendo después de este punto.



G*

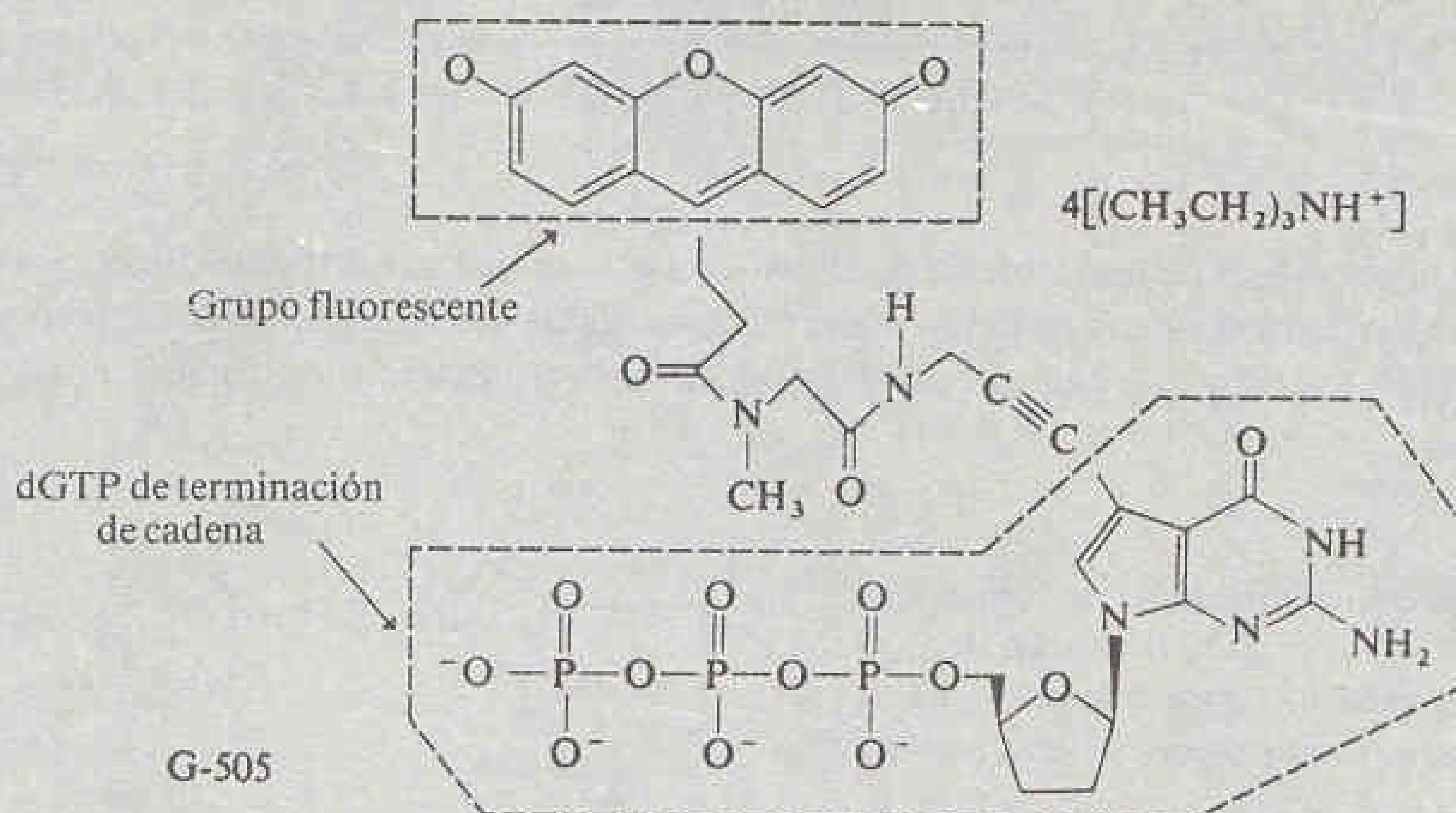
Cuando en la cadena de DNA en formación se incorpora una de estas unidades fundamentales de terminación de cadena, designadas A*, T*, C* y G*, el crecimiento de la cadena se suspende. Dado que esto ocurre al azar, se sintetizan cadenas de DNA de todas las longitudes posibles:



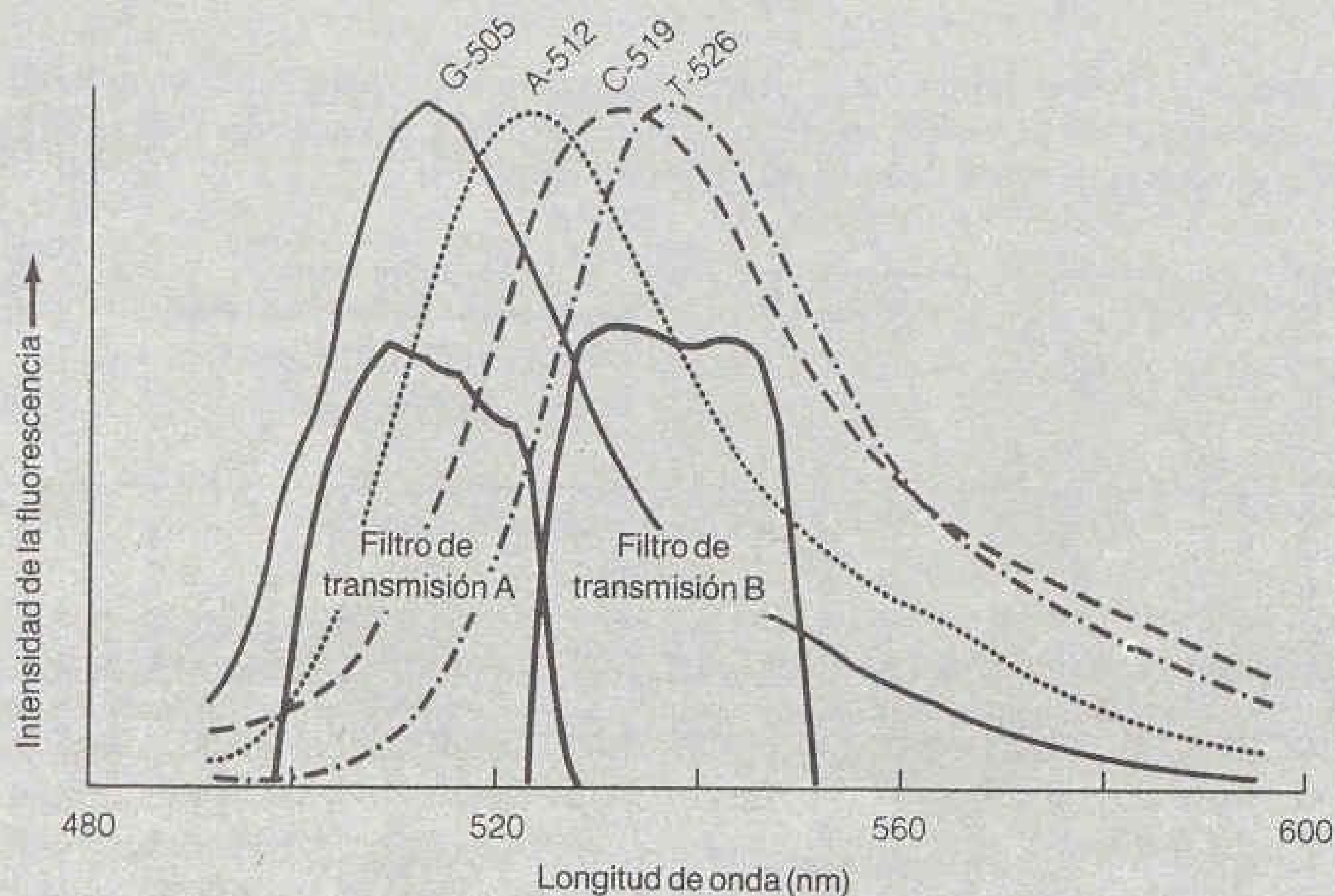
Recuadro 19-3 (Continuación)

Cuando los pares de cadenas se separan, están presentes fragmentos de DNA de todas las longitudes posibles (uno a ocho nucleótidos en la figura anterior), y cada uno termina con una unidad fundamental de terminación de cadena.

Para determinar la secuencia de nucleótidos en el DNA, dichas unidades se marcan con grupos laterales fluorescentes. Un ejemplo es el nucleótido G-505, cuya cadena lateral tiene un máximo de fluorescencia a 505 nm.



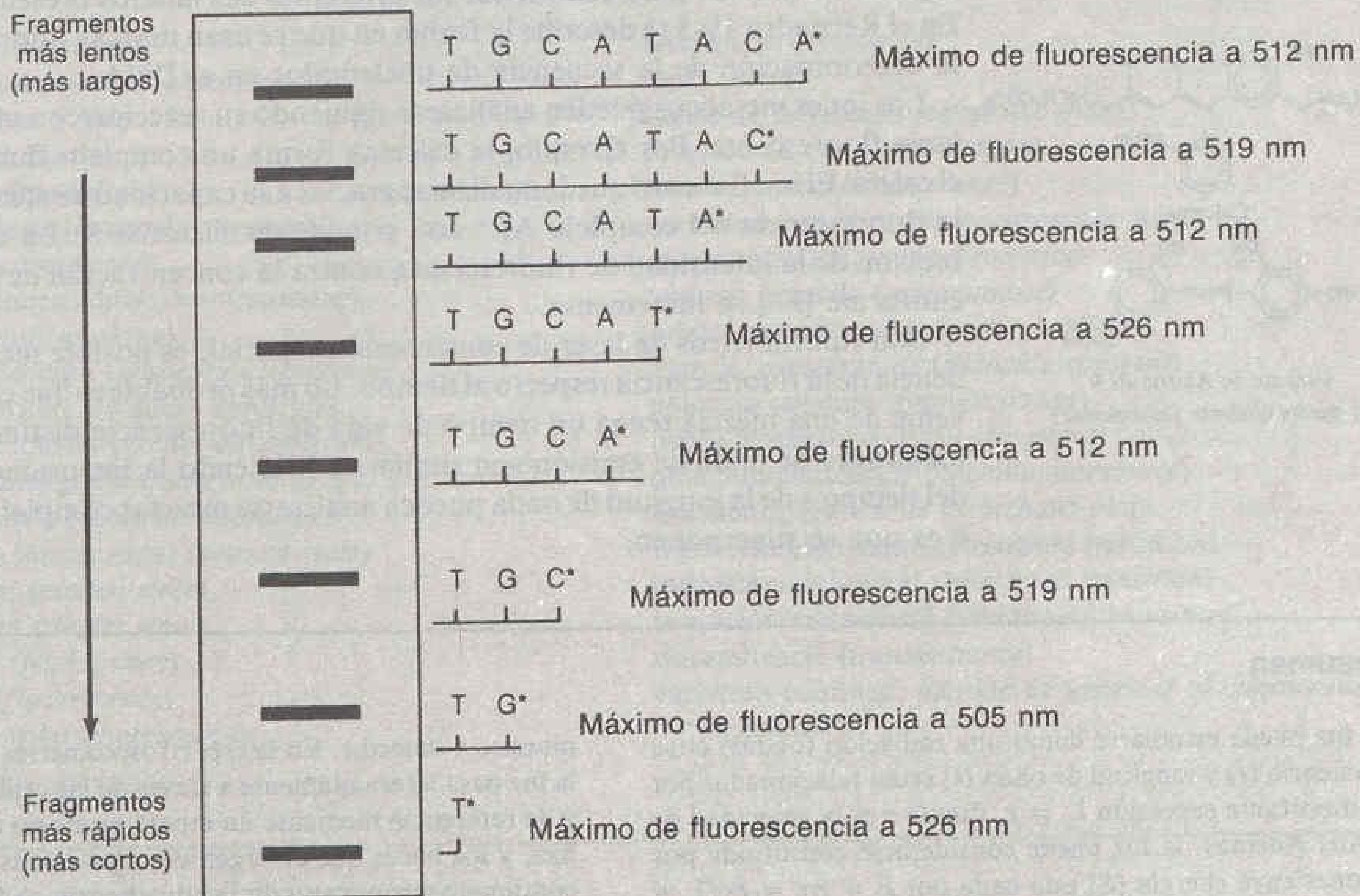
Los grupos laterales de las cuatro unidades de terminación de cadena se eligen de modo que emitan fluorescencia a longitudes de onda ligeramente distintas.



Espectros de fluorescencia de unidades fundamentales de terminación de cadena utilizadas para determinar la secuencia de nucleótidos en DNA. [Reproducido de J. M. Prober, G. L. Trainor, R. J. Dam. F. W. Hobbs, C. W. Robertson, R. J. Zagursky, A. J. Cocuzza. M. A. Jensen y K. Baumeister, *Science*, **238**, 336 (1987).]

La mezcla de cadenas de DNA (cada una con una unidad de terminación) contiene ahora fragmentos de todas las longitudes posibles. Todas las que terminan con G* fluorescen a 505 nm. Los que terminan con A lo hacen a 512 nm. Los fragmentos que terminan con C o T fluorescen a 519 y 526 nm, respectivamente. Observando la fluorescencia a través de los dos filtros cuya transmisión se muestra en la figura anterior, es posible determinar de cuál unidad de terminación se trata. Por ejemplo, un fragmento que termina en T* tendrá fluorescencia máxima con el filtro B y transmisión mínima con el filtro A. Un fragmento que termine en A* tendrá aproximadamente la misma transmisión con los dos filtros.

La mezcla de fragmentos se separa por medio de *electroforesis*, en la cual un campo eléctrico intenso hace que las cadenas, con carga negativa, emigren hacia el polo positivo. Las más largas son las más lentas, de modo que se obtiene un resultado como el siguiente:



Las bandas del experimento electroforético son invisibles. Sin embargo, cuando se excitan con un laser de 488 nm, cada una fluoresce con un color determinado por la unidad de terminación. Si el gel se barre de un extremo al otro con el laser, y se observa la fluorescencia a través de los dos filtros, es posible establecer la secuencia exacta de nucleótidos en el fragmento de DNA. De esta forma se espera conocer la secuencia de todo el genoma humano, que consiste en 46 cromosomas divididos en 10^5 genes que comprenden la enorme cantidad de $10^{9.5}$ nucleótidos.

Si el analito no es fluorescente, puede acoplarse con algo que lo sea, y entonces analizarse. Las marcas fluorescentes de huellas digitales constituyen una poderosa herramienta en análisis forense. Una exposición de esta aplicación puede encontrarse en E. R. Menzel, *Anal. Chem.*, **61**, 557A (1989).

Diisocianato + 2 Amina fluorescente ⟶ Derivado fluorescente estable

Las intensidades de fluorescencia de las fracciones eluidas de la columna de cromatografía se utilizan para cuantificar los diferentes isocianatos presentes en el aire. En el Recuadro 19-3 se describe la forma en que se usan marcas fluorescentes para la determinación de la secuencia de nucleótidos en el DNA.

Calceína

Granate de Akuzarub R (un agente quelante fluorescente)

Los iones metálicos pueden analizarse siguiendo su reacción con un agente quelante fluorescente. Por ejemplo, la calceína forma un complejo fluorescente con el calcio. El ion fluoruro puede analizarse gracias a su capacidad de atenuar (*quench*) la fluorescencia del complejo Al^{3+} con granate de alizarina R. La curva de calibración de la intensidad de fluorescencia contra la concentración de F^- desciende conforme $[F^-]$ se incrementa.

Con fluorómetros de laser de construcción especial, es posible medir la dependencia de la fluorescencia respecto al tiempo. Lo más probable es que cada constituyente de una mezcla tenga un tiempo de vida de fluorescencia distinto, aun si las longitudes de onda de emisión son similares. Midiendo la intensidad en función del tiempo y de la longitud de onda pueden analizarse mezclas complejas con espectros que se superponen.

Resumen

La luz puede estudiarse como una radiación (ondas) cuya frecuencia (ν) y longitud de onda (λ) están relacionadas por la importante expresión $\lambda_\nu = c$, donde c es la velocidad de la luz. Además, la luz puede considerarse constituida por fotones cuya energía (E) está dada por $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$, donde h es la constante de Planck y $\tilde{n}$ ($= 1/\lambda$) es el número de onda. La absorción de luz suele medirse en términos de absorbancia (A) o de transmitancia (T), que se definen como $A = \log(P_0/P)$ y $T = P/P_0$, donde P_0 es la potencia radiante de la luz que incide en una muestra y P es la potencia que emerge del otro lado. La principal aplicación analítica de la espectroscopía de absorción deriva del hecho de que la absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente en una solución diluida (ley de Beer): $A = \varepsilon bc$. En esta ecuación, b es el espesor de la celda, c es la concentración, y la constante de proporcionalidad es la absortividad molar, ε. Cuando una muestra no obedece la ley de Beer, ello se debe generalmente a que una reacción química modifica la concentración del cromóforo cuando la concentración de la muestra cambia.

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son fuente de radiación, monocromador, celda (cuveta) para muestra y detector. En la espectrofotometría de doble haz, la luz pasa alternadamente a través de las celdas de muestra y de referencia mediante un espejo giratorio obturador del haz, y los haces que emergen de estas celdas se comparan continuamente para medir la absorbancia. A fin de minimizar errores en espectrofotometría, las muestras deben estar libres de partículas y las celdas deben estar limpias. Las mediciones deben realizarse a la longitud de onda del máximo de absorbancia. El error instrumental puede minimizarse si la absorbancia se sitúa en el intervalo aproximado $A \approx 0.4$ a 0.9.

La aplicación analítica más común de la espectrofotometría se basa en la proporcionalidad entre absorbancia y concentración. Si se mide la concentración de una serie de patrones, puede conocerse por comparación directa la concentración de una muestra problema tratada en la misma forma que los patrones. En estos análisis se prepara un blanco apropiado y las especies que interfieren se eliminan, enmascaran o toman en cuenta de alguna forma. Para encontrar las concentraciones de n componentes que absorben en una mezcla, es suficiente en principio hacer una serie de n mediciones de absorbancia a n diferentes longitudes de onda. La

espectrofotometría puede utilizarse también para seguir el curso de una reacción de titulación, y para determinar constantes de equilibrio o la estequiometría de un complejo.

Cuando una molécula absorbe luz, se promueve a un estado excitado a partir del cual puede regresar a su estado basal mediante procesos sin emisión de radiación o por fluorescencia (emisión singulete → singulete) o fosforescencia (emisión triplete → singulete). Cualquier forma de luminiscencia es potencialmente utilizable para el análisis cuantitativo, debido a que la intensidad de la emisión a bajas concentraciones es proporcional a la concentración de la muestra. A mayor concentración, la autoabsorción y la autoatenuación distorsionan la emisión. Un espectro de excitación (gráfica de intensidad de emisión contra longitud de onda de excitación) es muy similar a un espectro de absorción (gráfica de absorbancia contra longitud de onda). Un espectro de emisión (gráfica de intensidad de emisión contra longitud de onda de emisión) se obtiene a menor energía, y tiende a ser la imagen en el espejo del espectro de absorción.

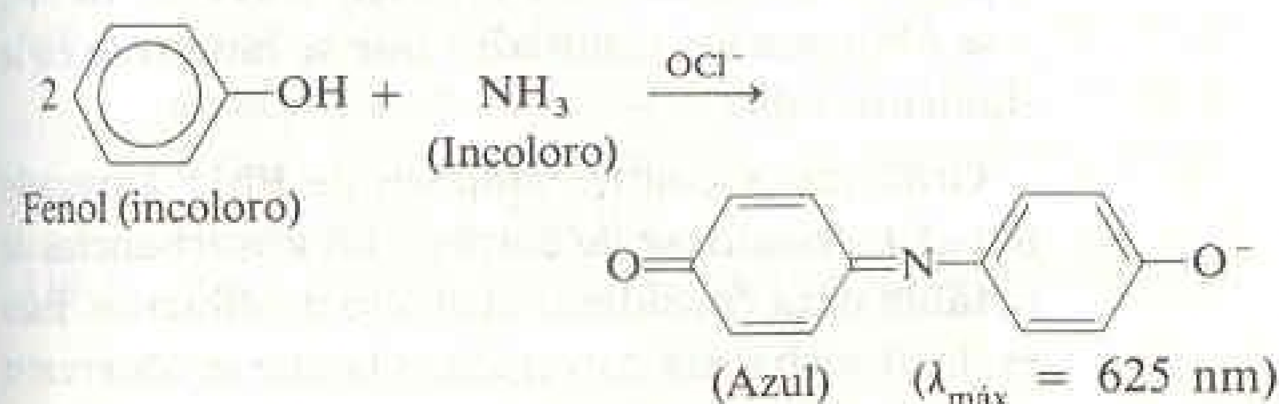
Terminología

absorbancia (*absorbance*)
absortividad molar (*molar absorptivity*)
Beer, ley de (*Beer's law*)
blanco (*reagent blank*)
celda o cuveta (*cuvet*)
conversión interna (*internal conversion*)
cromóforo (*chromophore*)
cruce intersistémico (*intersystem crossing*)
enmascaramiento (*masking*)
espectro de absorción (*absorption spectrum*)
espectro de emisión (*emission spectrum*)
espectro de excitación (*excitation spectrum*)
espectro electromagnético (*electromagnetic spectrum*)
espectrofotometría (*spectrophotometry*)
estado basal o fundamental (*ground state*)
estado excitado (*excited state*)
estado singulete (*singlet state*)
estado triplete (*triplet state*)
fluorescencia (*fluorescence*)
fosforescencia (*phosphorescence*)
fotón (*photon*)
frecuencia (*frequency*)
hertz (*hertz*)
índice de refracción (*refractive index*)
longitud de onda (*wavelength*)
luminiscencia (*luminescence*)
luz monocromática (*monochromatic light*)
monocromador (*monochromator*)
número de onda (*wavenumber*)
orbital molecular (*molecular orbital*)
Planck, constante de (*Planck's constant*)
potencia radiante (*radiant power*)
punto isosbéstico (*isosbestic point*)
quimioluminiscencia (*chemiluminescence*)
Scatchard, gráfica de (*Scatchard plot*)
transición electrónica (*electronic transition*)
transición rotacional (*rotational transition*)
transición vibracional (*vibrational transition*)
transmitancia (*transmittance*)
variación continua, método de (*method of continuous variation*)

Ejercicios

19-A. (a) ¿A qué valor de absorbancia corresponde un valor de T de 45.0%?
(b) Si una solución 0.010 0 M tiene 45.0% de T a cierta longitud de onda, ¿cuál será el porcentaje de transmitancia para una solución 0.020 0 M de la misma sustancia?

19-B. El amoniaco puede determinarse espectrofotométricamente por reacción con fenol en presencia de hipoclorito (OCl^-):



Una muestra de 4.37 mg de proteína se digiere químicamente para convertir en amoniaco todo el nitrógeno presente. Después de este tratamiento, el volumen de la muestra es de 100.0 mL. Luego, 10.0 mL de esta solución se colocan en un matraz volumétrico de 50 mL y se tratan con 5 mL de solución de fenol más 2 mL de solución de hipoclorito de sodio. La muestra se diluye a 50.0 mL, y la absorbancia se mide a 625 nm en una celda de 1.00 cm de espesor después de 30 min. Como referencia se prepara una solución patrón a partir de 1.00×10^{-2} g de NH_4Cl disueltos en 1.00 L de agua. Después, 10.0 mL de esta solución patrón se colocan en un matraz volumétrico de 50 mL y se analizan en la misma forma que la muestra problema. El blanco se prepara utilizando agua destilada en lugar del problema.

Muestra	Absorbancia observada a 625 nm
Blanco	0.140
Referencia	0.308
Problema	0.582

(a) Calcule la absortividad molar del producto azul.

(b) Calcule el porcentaje en peso de nitrógeno en la proteína.

19-C. El Cu(I) reacciona con la neocupreína para formar un complejo coloreado con un máximo de absorción a 454 nm (ecuación 19-9). La neocupreína es particularmente útil porque reacciona con pocos metales. El complejo de cobre es soluble en 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico), solvente orgánico que no se disuelve apreciablemente en agua. Esto quiere decir que si el alcohol isoamílico se agrega al agua, se produce una mezcla bifásica, con la capa de agua (más densa) en el fondo. Si está presente Cu(I)-neocupreína, virtualmente la totalidad se encontrará en la fase orgánica. Para los propósitos de este problema, se supone que el alcohol isoamílico no se disuelve en el agua y que todo el complejo coloreado está en la fase orgánica. Suponga que se aplica el siguiente procedimiento:

1. Una roca que contiene cobre se pulveriza, y todos los metales se extraen con un ácido fuerte. La solución ácida se neutraliza con una base y la solución se lleva a 250.0 mL en el matraz A.

2. Se transfieren 10.00 mL de la solución a un matraz B y se tratan con 10.00 mL de un agente reductor, a fin de reducir todo el Cu a Cu(I). Después se agregan 10.00 mL de solución tampón con objeto de llevar el pH a un valor apropiado para la formación del complejo con la neocupreína.

3. Luego se transfieren 15.00 mL de esta solución a un matraz C, y se agregan 10.00 mL de una solución acuosa que contiene neocupreína y 20.00 mL de alcohol isoamílico. Después de agitar vigorosamente y dejar que las fases se separen, todo el complejo Cu(I)-neocupreína se encuentra en la fase orgánica.

4. De la fase superior se separan unos pocos mililitros y se mide su absorbancia a 454 nm en una celda de 1.00 cm. El blanco preparado en la misma forma presenta absorbancia de 0.056.

(a) Suponga que la roca contiene 1 mg de Cu. ¿Cuál será la concentración de Cu (en moles por litro) en la fase de alcohol isoamílico?

(b) Si la absortividad molar de Cu(I)-neocupreína es de $7.90 \times 10^3\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$, ¿cuál será la absorbancia observada? Recuerde que el blanco preparado en la misma forma presenta absorbancia de 0.056.

(c) Se analiza una roca y se encuentra que su absorbancia final es de 0.874 (no corregida por el blanco). ¿Cuántos miligramos de Cu hay en la roca?

19-D. La transferrina es la proteína portadora de hierro que se encuentra en la sangre. Tiene peso molecular de 81 000 y lleva dos iones Fe(III). La desferrioxamina B es un poderoso agente quelante de hierro que se usa para tratar a pacientes con exceso de este metal. Tiene peso molecular aproximado de 650 y puede unirse a un átomo de hierro en la forma de Fe(III). La desferrioxamina puede tomar hierro de muchos sitios del cuerpo, y se excreta (con el hierro) a través de los riñones. Las absortividades molares de estos compuestos (saturados con hierro) a dos longitudes de onda se indican enseguida. Ambos compuestos son incoloros (no presentan absorción en el espectro visible) en ausencia de hierro.

λ (nm)	ε[M⁻¹ · cm⁻¹] Transferrina	Desferrioxamina	$\lambda_{máx}$ (nm)
428	3 540	2 730	Transferrina: 470
470	4 170	2 290	Desferrioxamina: 428

(a) Una solución de transferrina presenta absorbancia de 0.463 a 470 nm en una celda de 1.000 cm. Calcule la concentración de transferrina (en mg/mL) y la de hierro (en μg/mL).

(b) Poco tiempo después de agregar desferrioxiamina (la cual diluye la muestra), la absorbancia a 470 nm es de 0.424, y a 428 nm es de 0.401. Calcule la fracción de hierro en la transferrina y en la desferrioxamina. Recuerde que la transferrina une dos átomos de hierro y la desferrioxamina une sólo uno.

19-E. El agente quelante llamado anaranjado de semixilenol es amarillo a pH 5.9, pero se vuelve rojo ($\lambda_{máx}$ = 490 nm) cuando reacciona con Pb^{2+}. Una muestra de 2.025 mL de anaranjado de semixilenol a pH 5.9 se titula con $Pb(NO_3)_2$ 7.515×10^{-4} M, y se obtienen los resultados que se muestran en la siguiente tabla.

Grafique A contra volumen de Pb^{2+} agregado (en μL). Asegúrese de corregir las absorbancias de la tabla para considerar el efecto de dilución. Esto es, la absorbancia corregida es la que se observaría

Pb^{2+} total agregado (μL)	$A^{1\ cm}_{490\ nm}$
0.0	0.227
6.0	0.256
12.0	0.286
18.0	0.316
24.0	0.345
30.0	0.370
36.0	0.399
42.0	0.425
48.0	0.445
54.0	0.448
60.0	0.449
70.0	0.450
80.0	0.447

si el volumen no cambiara de su valor inicial de 2.025 mL. Suponiendo que la reacción del anaranjado de semixilenol con el Pb^{2+} tiene estequiometría 1:1, encuentre la molaridad del anaranjado de semixilenol en la solución original.

19-F. El compuesto P, que absorbe luz a 305 nm, se titula con X, que no absorbe a esa longitud de onda. El producto PX absorbe también a 305 nm. La absorbancia de cada solución se mide en una celda de 1.000 cm, y la concentración de X libre se determina por un método independiente. Los resultados se muestran abajo.

Experimento	P_0 (M)	X_0 (M)	A	[X] (M)
0	0.010 0	0	0.213	0
1	0.010 0	0.001 00	0.303	4.42×10^{-6}
2	0.010 0	0.002 00	0.394	9.10×10^{-6}
3	0.010 0	0.003 00	0.484	1.60×10^{-5}
4	0.010 0	0.004 00	0.574	2.47×10^{-5}
5	0.010 0	0.005 00	0.663	3.57×10^{-5}
6	0.010 0	0.006 00	0.752	5.52×10^{-5}
7	0.010 0	0.007 00	0.840	8.20×10^{-5}
8	0.010 0	0.008 00	0.926	1.42×10^{-4}
9	0.010 0	0.009 00	1.006	2.69×10^{-4}
10	0.010 0	0.010 0	1.066	5.87×10^{-4}
11	0.010 0	0.020 0	1.117	9.66×10^{-3}

Trace una gráfica de Scatchard y encuentre la constante de equilibrio para la reacción $X + P \rightleftharpoons PX$.

19-G. Considere un experimento de fluorescencia en el que la celda de la Fig. 19-22 se dispone de manera que b_1 y b_3 son despreciables, y por lo tanto, la autoabsorción puede despreciarse. En una primera aproximación, la intensidad de emisión simplemente será proporcional a la concentración del soluto. ¿Para qué valor de absorbancia ($= \varepsilon_{ex} b_2 c$) será la emisión 5% menor que el valor esperado si esta última es proporcional a la concentración?

Problemas

A19-1. Complete en los espacios:
(a) Si se duplica la frecuencia de la radiación electromagnética, la energía ________.
(b) Si se duplica la longitud de onda, la energía ________.
(c) Si se duplica el número de onda, la energía ________.

A19-2. (a) ¿Cuál es la energía (en kilojoules) de un einstein de luz roja con λ = 650 nm?
(b) ¿Cuál es la energía de un einstein de luz azul con λ = 400 nm?

A19-3. Calcule la frecuencia (en hertz), el número de onda (en cm^{-1}) y la energía (en joules por fotón y joules por einstein) de luz visible con longitud de onda de 562 nm.

A19-4. La absorbancia de una solución 2.31×10^{-5} M de un compuesto es 0.822 a una longitud de onda de 266 nm en una celda de 1.00 cm. Calcule la absortividad molar a 266 nm.

A19-5. ¿Qué color se esperaría observar para una solución del ion $Fe(ferrozina)_3^{4-}$, la cual tiene un máximo de absorbancia en el espectro visible a 562 nm?

A19-6. ¿Cuál es la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia?

A19-7. La ecuación 19-50 se aplica al análisis por fluorescencia de una solución diluida. Complete en los espacios:
(a) Si se duplica la concentración de la muestra, la intensidad de la fluorescencia ________.
(b) Si se duplica la potencia incidente, la intensidad de la fluorescencia ________.

A19-8. Un volumen de 15.0 mg de muestra de un compuesto con peso molecular de 384.63 se disuelve en un matraz volumétrico de 5 mL. Una alícuota de 1.00 mL se coloca en un matraz volumétrico de 10 mL y se diluye hasta la marca o enrase.
(a) Halle la concentración de la muestra en el matraz de 5 mL.
(b) Determine la concentración en el matraz de 10 mL.

(c) La muestra de 10 mL se coloca en una celda de 0.500 cm, y se obtiene una absorbancia de 0.634 a 495 nm. Determine la absortividad molar (ε_{495}, en unidades de $M^{-1} \cdot cm^{-1}$) a dicha longitud de onda.

A19-9. Un compuesto con peso molecular de 292.16 se disuelve en un matraz volumétrico de 5 mL. Una alícuota de 1.00 mL de esta solución se coloca en un matraz volumétrico de 10 mL y se diluye hasta la marca o enrase. La absorbancia medida en una celda de 1.000 cm a 340 nm es de 0.427. La absortividad molar de este compuesto a 340 nm es ε_{340} = 6 130 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$.

(a) Calcule la concentración del compuesto en la celda.
(b) ¿Cuál es la concentración del compuesto en el matraz de 5 mL?
(c) ¿Cuántos miligramos de compuesto se utilizaron para preparar la solución de 5 mL?

A19-10. Considere los compuestos X y Y mencionados en el ejemplo de la Secc. 19-6. Una mezcla de X y Y en una celda de 0.100 cm tiene absorbancia de 0.233 a 272 nm y de 0.200 a 327 nm. Encuentre las concentraciones de X y Y en la mezcla.

A19-11. Explique el significado del punto isosbéstico en la Fig. 19-16.

A19-12. Un volumen de 2.00 mL de una solución de transferrina (Secc. 19-7) se titula como en la Fig. 19-17. Se necesitan 163 μL de nitrilotriacetato férrico 1.43 mM para llegar al punto final.

(a) ¿Cuántos moles de Fe(III) (= nitrilotriacetato férrico) se necesitan para llegar al punto final de la titulación?
(b) Cada molécula de transferrina se une a dos iones férrico. Encuentre la concentración de transferrina en 2.00 mL de solución.

A19-13. El compuesto P se titula con X para formar el compuesto PX. Con la concentración total de P presente, que se fija en 1.00 × 10^{-5} M, se prepara una serie de soluciones. Ni P ni X tienen absorbancia en el intervalo visible, pero PX tiene un máximo de absorción en 437 nm. La siguiente tabla indica cómo la absorbancia de 437 nm en una celda de 5.00 cm depende de la concentración total de X (X_T = [X] + [PX]).

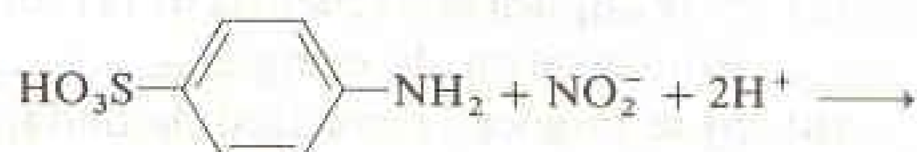
X_T (M)	A
0	0.000
0.002 00	0.125
0.004 00	0.213
0.006 00	0.286
0.008 00	0.342
0.010 0	0.406
0.020 0	0.535
0.040 0	0.631
0.060 0	0.700
0.080 0	0.708
0.100	0.765

(a) Trace una gráfica de Scatchard de $\Delta A/[X]$ contra ΔA. En esta gráfica, [X] se refiere a la especie X y no a X_T. Sin embargo, dado que X_T » [P], puede decirse que en este experimento [X] aprox X_T.
(b) Empleando la ecuación 19-35, encuentre la constante de equilibrio, K, a partir de la pendiente de la gráfica.

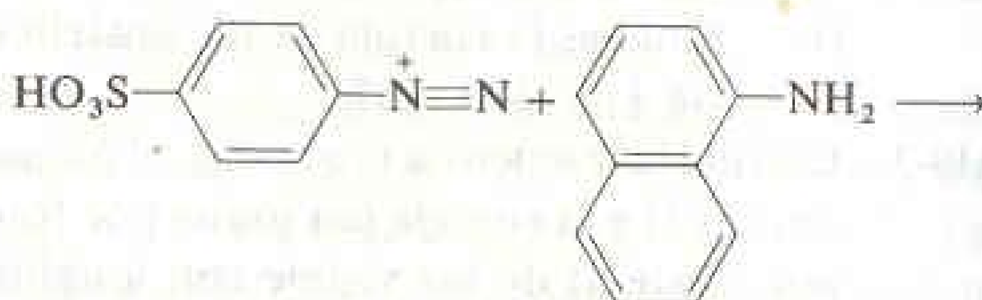
19-14. El color amarillo-anaranjado característico de la luz que produce el sodio a la llama se debe a una emisión intensa del sodio, denominada línea "D". De hecho, esta línea es un doblete, con longitudes de onda (medidas en el vacío) de 589.157 88 y 589.755 37 nm. El índice de refracción del aire es de 1.000 292 6 a una longitud de onda cercana a 589 nm. Calcule la frecuencia, la longitud de onda y el número de onda de cada componente de la línea "D", medidos en el aire.

19-15. Durante un experimento para la determinación del contenido de tiamina (vitamina B_1) en un preparado farmacéutico, se leyó inadvertidamente en la escala de porcentaje de transmitancia en lugar de hacerlo en la escala de absorbancia del espectrofotómetro. Una muestra dio una lectura de 82.2% T, y una segunda muestra dio una lectura de 50.7% T a una longitud de onda de máxima absorbancia. ¿Cuál es la relación de concentraciones de tiamina en las dos muestras?

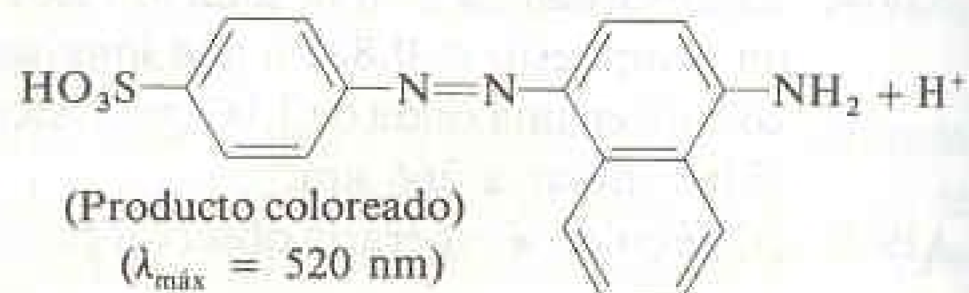
19-16. El ion nitrito, NO_2^-, se utiliza como conservador de tocino y otros alimentos. Ha sido tema de controversia, ya que es potencialmente carcinógeno. En una determinación espectrofotométrica de NO_2^- se realizan las siguientes reacciones:



Ácido sulfanílico



1-Aminonaftaleno



(Producto coloreado)
($\lambda_{máx}$ = 520 nm)

Un procedimiento abreviado para la determinación es como sigue:

1. A 50.0 mL de una solución problema que contiene nitrito se le agrega 1.00 mL de solución de ácido sulfanílico.
2. Después de 10 minutos, se agregan 2.00 mL de una solución de 1-aminonaftaleno y 1.00 mL de solución tampón.
3. Quince minutos más tarde se lee la absorbancia a 520 nm en una celda de 5.00 cm de espesor.

Se analizan las siguientes soluciones.

A. 50.0 mL de un extracto de alimento que se sabe no contiene nitrito (esto es, contiene una cantidad despreciable); su absorbancia final es de 0.153.

B. 50.0 mL de un extracto de alimento del cual se sospecha contiene nitrito; su absorbancia final es de 0.622.

C. Lo mismo que en B, pero a los 50.0 mL de muestra se agregan 10.0 μL de solución 7.50 $\times$ 10^{-3} M de $NaNO_2$; la absorbancia final es de 0.967.

(a) Calcule la absortividad molar, ε, del producto coloreado. Recuerde que se utilizó una celda de 5.00 cm.

(b) ¿Cuántos microgramos de NO_2^- están presentes en 50.0 mL de extracto de alimento?

19-17. El análisis espectrofotométrico de fosfato puede mejorarse mediante el procedimiento siguiente:

Soluciones patrones

A. KH_2PO_4 (P.F. 136.09): 81.37 mg disueltos en 500.0 mL de agua

B. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (molibdato de sodio): 1.25 g en 50 mL de H_2SO_4 5 M

C. $H_3NNH_3^{2+}SO_4^{2-}$ (sulfato de hidrazina): 0.15 g en 100 mL de H_2O

Procedimiento

Se coloca la muestra (ya sea solución problema o el patrón de solución de fosfato, A) en un matraz volumétrico de 5 mL y se agrega 0.500 mL de B más 0.200 mL de C. Se diluye casi hasta el enrase con agua, y se calienta a 100°C por 10 minutos hasta formar el producto azul ($H_3PO_4(MoO_3)_{12}$, ácido 12-molibdofosfórico). Se enfría el matraz a temperatura ambiente, se diluye hasta el enrase con agua, se mezcla bien y se mide la absorbancia a 830 nm en una celda de 1.00 cm.

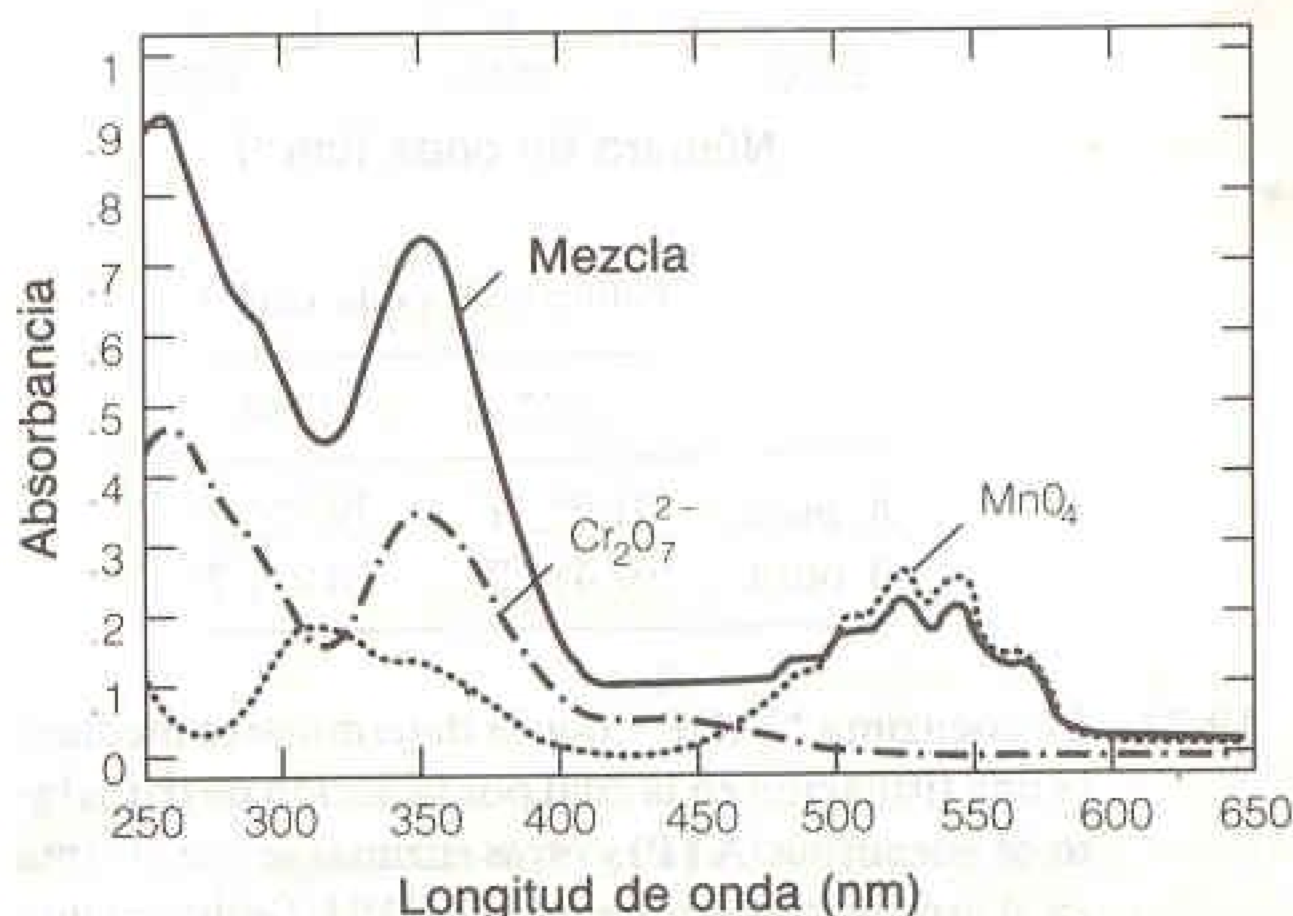
(a) Al analizar 0.140 mL de solución A, se registra una absorbancia de 0.829. Un blanco obtenido por el mismo procedimiento presenta absorbancia de 0.017. Halle la absortividad molar del producto azul.

(b) Una solución de ferritina, proteína almacenadora de hierro y la cual contiene fosfato, se analiza por este procedimiento. La solución problema tiene 1.35 mg de ferritina, que se digiere en un volumen total de 1.00 mL con objeto de liberar el fosfato de la proteína. Después, 0.300 mL de esta solución se analizan por el procedimiento anterior y se obtiene una absorbancia de 0.836. El blanco, que se prepara del mismo modo, da una absorbancia de 0.038. Halle el porcentaje en peso de fósforo en la ferritina.

19-18. Si una muestra para análisis espectrofotométrico se coloca en una celda de 10 cm, la absorbancia será 10 veces mayor que si se coloca en una celda de 1 cm. ¿Se incrementará también en un factor de 10 la absorbancia del blanco?

19-19. Cuando yo era un muchacho, mi tío Wilbur me dejó observar mientras realizaba la determinación del contenido de hierro del desagüe de su plantío de plátanos. Una muestra problema de 25.0 mL se acidificó con ácido nítrico y se hizo reaccionar con un exceso de KSCN para formar un complejo rojo. (El KSCN es incoloro.) La solución se diluyó entonces a 100.0 mL y se colocó en una celda con trayecto óptico variable. Con fines de comparación, una muestra de referencia de 10.0 mL cuya concentración de Fe^{3+} era 6.80 $\times$ 10^{-4} M se trató con HNO_3 y KSCN y se diluyó a 50.0 mL. La solución de referencia se colocó en una celda cuyo trayecto óptico era de 1.00 cm. La muestra del desagüe presentó la misma absorbancia que la solución de referencia cuando el trayecto óptico de la celda fue de 2.48 cm. ¿Qué concentración de hierro tenía el desagüe del tío Wilbur?

19-20. En la figura que sigue se presentan los espectros de MnO_4^- 1.00 $\times$ 10^{-4} M, $Cr_2O_7^{2-}$ 1.00 $\times$ 10^{-4} M

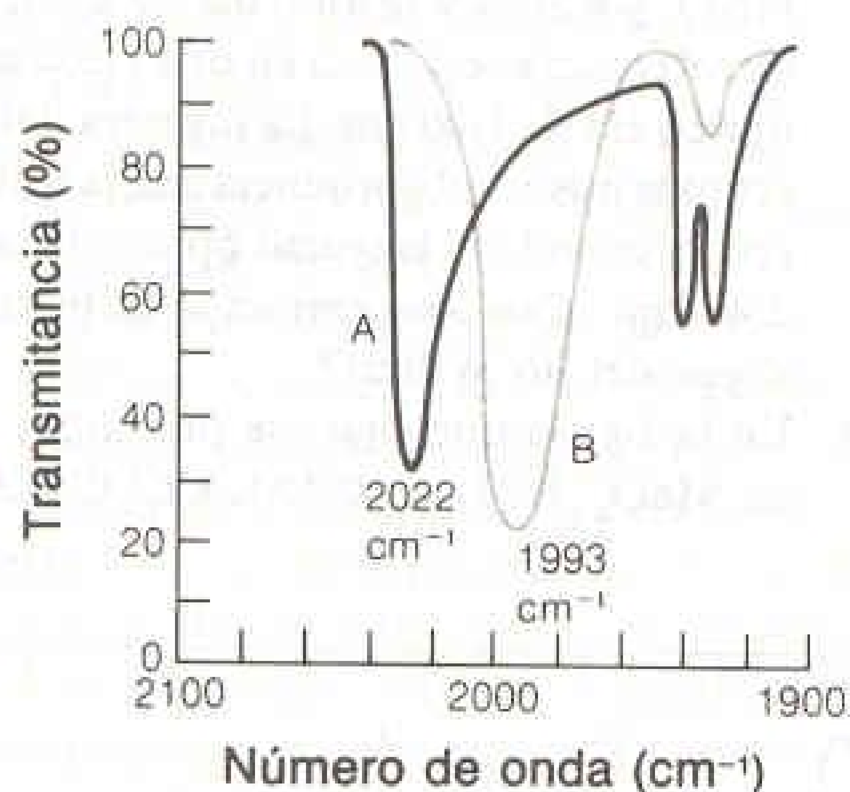


Espectros visibles de MnO_4^-, CrO_7^{2-} y una mezcla desconocida de ambos iones. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch y P. Tarín, *J. Chem. Ed.*, **66**, 178 (1989).]

y una mezcla desconocida de ambos. En la tabla se indican absorbancias a varias longitudes de onda. Utilice la ecuación 19-14 para hallar la concentración de cada especie en la mezcla.

Longitud de onda (nm)	MnO_4^- patrón	$Cr_2O_7^{2-}$ patrón	Mezcla
266	0.042	0.410	0.766
288	0.082	0.283	0.571
320	0.168	0.158	0.422
350	0.125	0.318	0.672
360	0.056	0.181	0.366

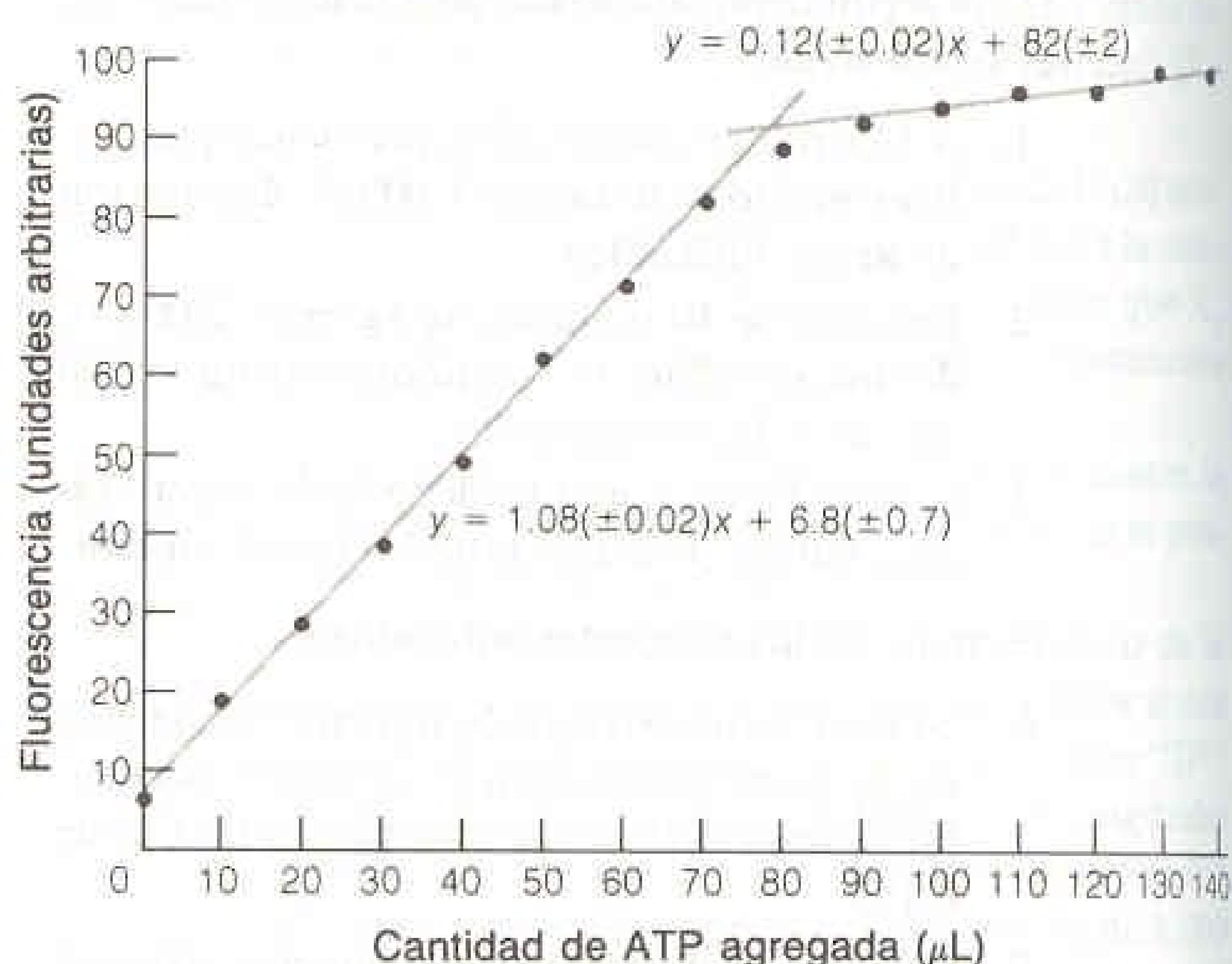
19-21. Los espectros de infrarrojo suelen registrarse como porcentaje de transmitancia, de manera que tanto las bandas débiles como las fuertes quedan dentro de la escala. En la figura se ilustra el espectro de infrarrojo para los compuestos A y B en una región próxima a los 2 000 cm^{-1}. Observe que, en esta escala, la absorción corresponde a un pico hacia abajo. El espectro se registró empleando celdas de 0.005 00 cm de espesor y una solución 0.010 0 m de cada compuesto. Una mezcla de A y B en una celda de 0.005 00 cm produce transmitancia de 34% a 2 022 cm^{-1} y de 3Ɛ.3% a 1 993 cm^{-1}. Encuentre las concentraciones de A y B.



	Número de onda (cm^{-1})	
	2 022	1 993
A pura	31.0% T	79.7% T
B pura	97.4% T	20.0% T

19-22. La coenzima $NADP^+$ puede determinarse mediante una titulación en la cual por la acción de trifosfato de adenosina (ATP) y otras enzimas se transforma en el producto fluorescente NADPH. Se ilustra una curva de titulación hipotética.

En esta titulación, la intensidad de la fluorescencia se grafica contra el volumen de ATP (en μL)

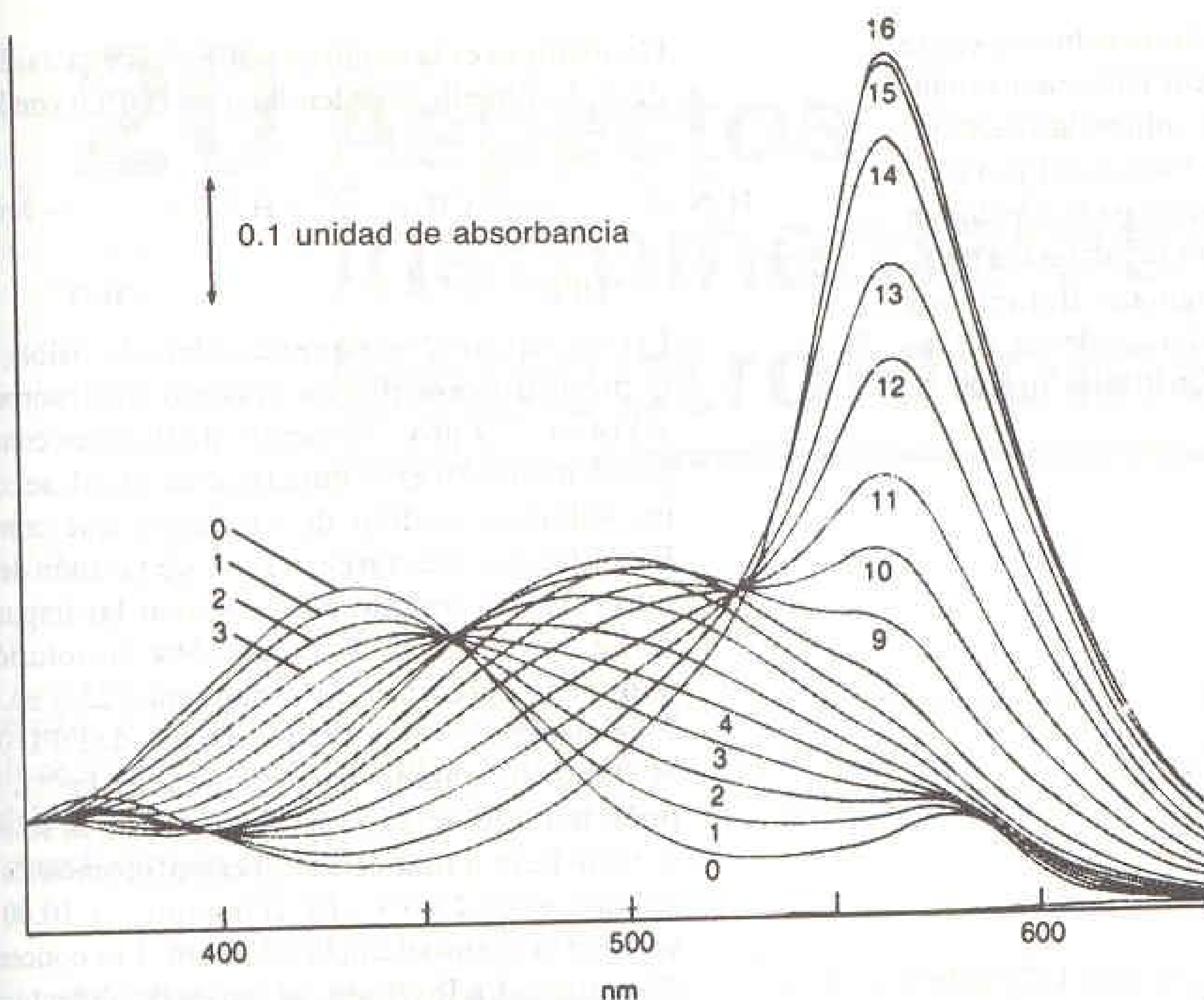


agregado. Los primeros ocho puntos caen sobre una recta, y los puntos de 90 a 140 μL caen sobre una segunda recta. Las incertidumbres en la pendiente y en la ordenada al origen de estas líneas son iguales a una desviación estándar determinada por el método de mínimos cuadrados. El punto final de la titulación se encuentra en la intersección de las dos rectas. Utilizando las ecuaciones para estas últimas, *determine el volumen de ATP (en μL) en el punto de equivalencia.* Asimismo, utilice las desviaciones estándares de las pendientes y las ordenadas al origen para *estimar la desviación estándar del volumen de ATP en el punto de equivalencia.* Exprese su respuesta (μL ± desviación estándar) con una cantidad apropiada de cifras significativas.

19-23. El indicador metalocrómico anaranjado de xilenol (Tabla 13-3) es amarillo a pH 6 ($\lambda_{máx}$ = 439 nm). Los cambios espectrales que ocurren cuando el indicador se titula a pH 6 con el ion VO^{2+} se ilustran en la figura. La relación molar VO^{2+}/anaranjado de xilenol en cada punto es como sigue:

Punto	Relación	Punto	Relación
0	0		
1	0.10	9	0.90
2	0.20	10	1.0
3	0.30	11	1.1
4	0.40	12	1.3
5	0.50	13	1.5
6	0.60	14	2.0
7	0.70	15	3.1
8	0.80	16	4.1

Sugiera una secuencia de reacciones químicas para explicar los cambios espectrales, en especial los puntos isosbésticos a 457 y 528 nm.



Curva de titulación para la reacción de anaranjado de metilo con VO^{2+} a pH 6.0 [D. C. Harris y M. H. Gelb, *Biochim. Biophys. Acta,* **623**, (1980).]

19-24. *Método de variación continua.* Trace una gráfica de absorbancia contra fracción molar de tiocianato para los datos de la siguiente tabla.

mL de sol. de Fe^{3+}	mL de sol. de SCN^-	Absorbancia
30.00	0	0.001
27.00	3.00	0.122
24.00	6.00	0.226
21.00	9.00	0.293
18.00	12.00	0.331
15.00	15.00	0.346
12.00	18.00	0.327
9.00	21.00	0.286
6.00	24.00	0.214
3.00	27.00	0.109
0	30.00	0.002

Nota: Solución de Fe_{3+}: $Fe(NO_3)_3$ 1.00 mM + HNO_3 mM.
Solución de SCN^-: KSCN 1.00 mM + HCl 15.0 nM
Fuente: Adaptado de Z. D. Hill y P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.,* 63, 162 (1986).

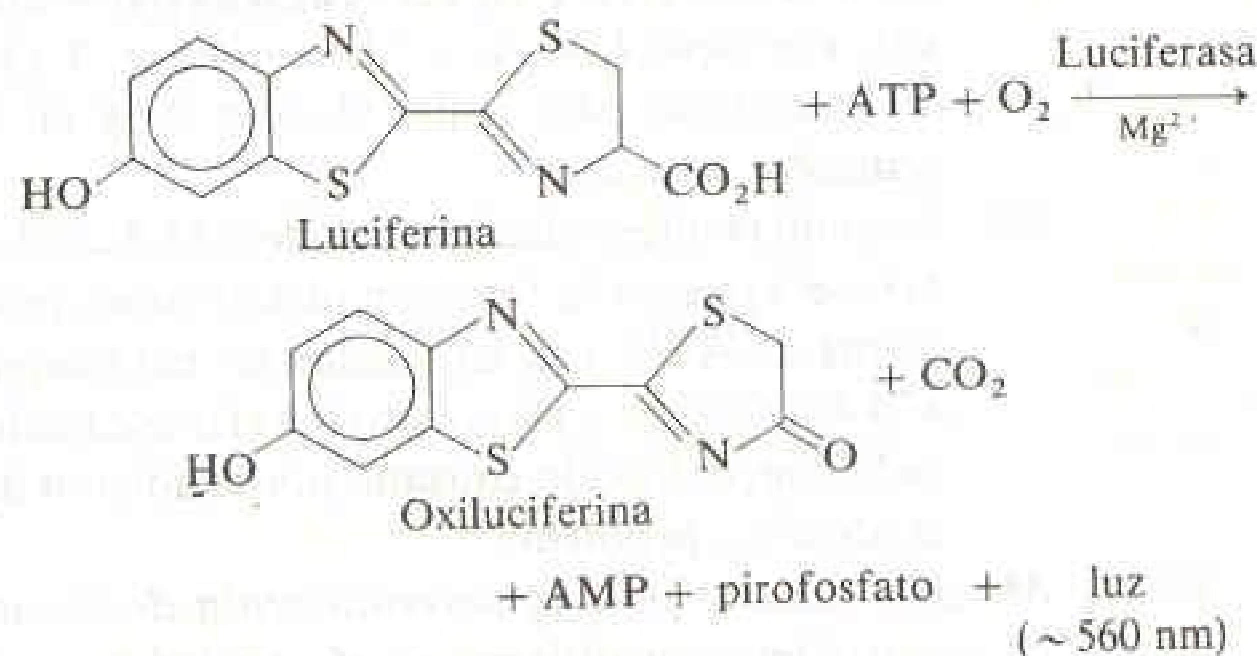
(a) ¿Cuál es la estequiometría de la especie de $Fe(SCN)_n^{3-n}$ predominante?
(b) ¿Por qué el pico no es tan agudo como en la Fig. 19-18?
(c) ¿Por qué una solución contiene 10.0 mM de ácido y la otra contiene 15.0 mM de ácido?

19-25. ¿Cuál es la diferencia entre un espectro de excitación y un espectro de emisión en fluorescencia? ¿Cuál de los dos se parece a un espectro de absorción?

19-26. ¿Cómo puede colocarse la celda de la Fig. 19-22 para minimizar la autoabsorbancia expresada en los términos $10^{-\varepsilon_{ex}b_1c}$ y $10^{-\varepsilon_{em}b_3c}$ en la ecuación 19-46?

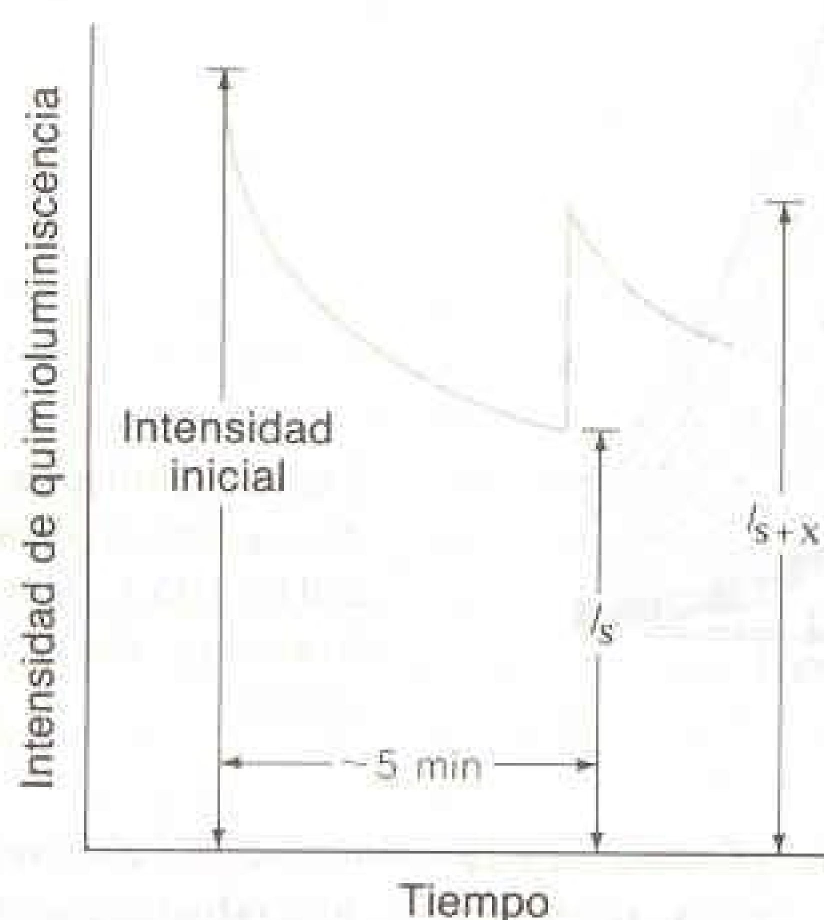
19-27. Considere un experimento de fluorescencia en el cual $\varepsilon_{ex} = 1\,530\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$, $\varepsilon_{em} = 495\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$, $b_1 = 0.400$ cm, $b_2 = 0.200$ cm y $b_3 = 0.500$ cm para la ecuación 19-46. Construya una gráfica de intensidad de fluorescencia relativa contra concentración para las siguientes concentraciones de soluto: 1.00×10^{-7}, 1.00×10^{-6}, 1.00×10^{-5}, 1.00×10^{-4}, 1.00×10^{-3} y 1.00×10^{-2} M.

19-28. Una determinación sensible para ATP se basa en su participación en la reacción de producción de luz en la luciérnaga.[†] La reacción catalizada por la enzima luciferasa es



[†] J.J. Lemasters y C.R.Hackenbrock, *Methods of Enzymology,* **57**, 36 (1978). Un experimento escolar en el que se utiliza la luciferasa para determinar ATP o nicotina adenina dinucleótido (NADH) reducido se describe en T.C. Selig, K. A. Drozda y J. A. Evans, *J. Chem. Ed.,* **61**, 918 (1984).

Cuando se mezclan los reactivos, la solución emite luz. La intensidad lumínica decae lentamente debido a que el producto formado inhibe la reacción. De otra manera, la luz tendría intensidad fija porque la *velocidad a la cual los reactivos se consumen es despreciable.* Esto es, el ATP y la luciferina mantienen sus concentraciones originales durante los pocos minutos en que la reacción puede ser vigilada. Algunos resultados experimentales típicos se muestran enseguida.



Sea [S] la concentración inicial de ATP en la reacción. Suponga que se agrega más ATP, de manera que la concentración en la reacción se incrementa hasta [S] + [X]. La cinética de la reacción predice que el incremento de la intensidad de luz después de la adición estará dado por

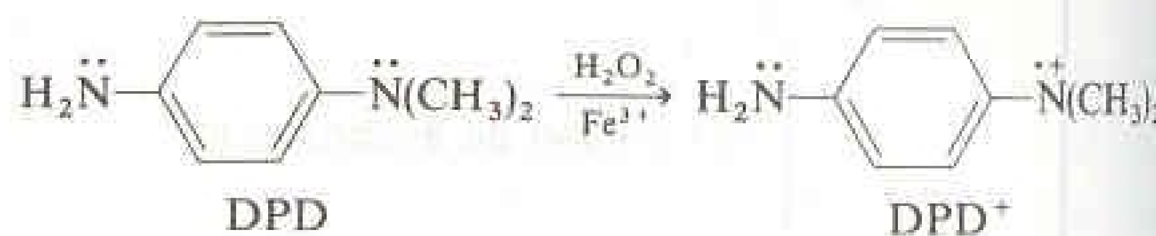
$$\frac{I_S}{I_{S+X}} = \frac{1}{[S] + [X]}\left(\frac{K[S]}{K + [S]}\right) + \frac{[S]}{K + [S]}$$

donde K es constante.

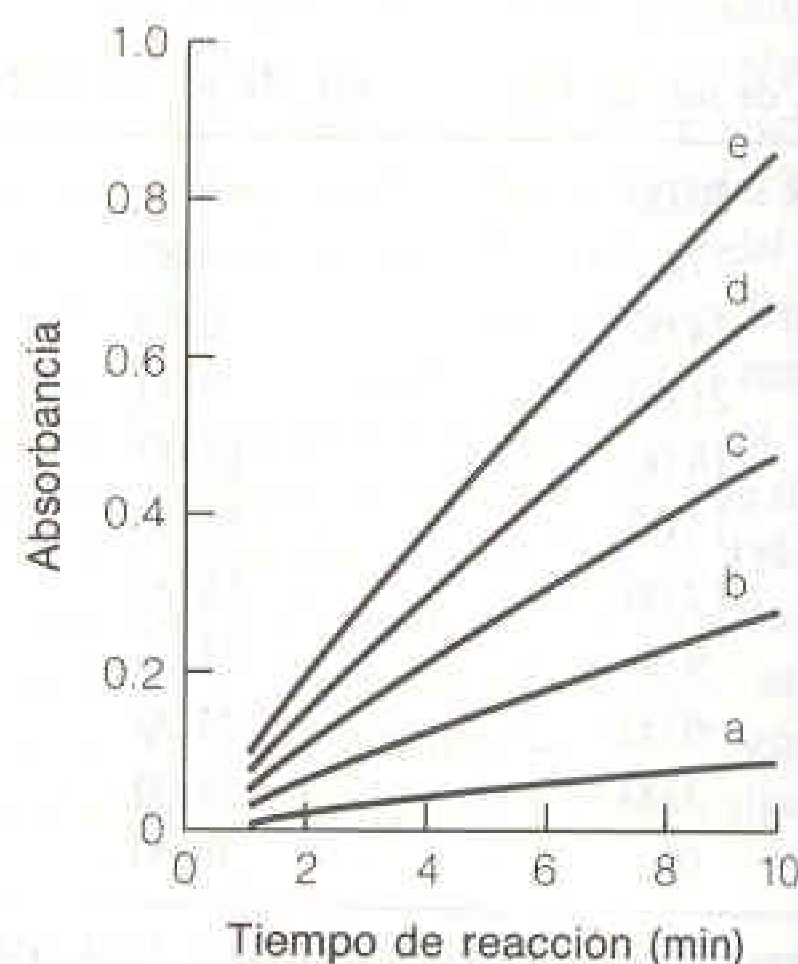
(a) Suponga que [S] = 250 μm y que después de 5 min I_s = 58.7 unidades de intensidad en una escala arbitraria. Después se agrega [X] = 200 μM, y se tiene I_s + X = 74.5 unidades. Utilice estos datos para hallar el valor de K en la ecuación anterior.

(b) Cuando la intensidad ha decaído a 63.5 unidades, se agrega a la reacción una alícuota problema de ATP, y la intensidad se incrementa a 74.6 unidades. ¿De cuánto fue el incremento en la concentración causado por la adición de la alícuota problema?

19-29. *Método cinético para la determinación de trazas de hierro.* Ciertos análisis espectrofotométricos muy sensibles se basan en la capacidad de trazas de analito de catalizar una reacción de una especie presente en mucho mayor concentración que el analito. Un ejemplo es la catálisis por Fe^{3+} de la oxidación de *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamina (DPD) con H_2O_2.



El reactivo DPD no tiene absorbancia visible, pero el producto presenta un máximo de absorbancia a 514 nm. El procedimiento analítico es como sigue: En un matraz volumétrico de 25 mL se coloca un volumen medido de problema que contiene Fe^{3+}. Después de agregar 1 mL de tampón de acetato (pH 5.7, tratado para eliminar las impurezas de Fe^{3+}) y 1 mL de H_2O_2 al 3.5%, la solución se diluye hasta el enrase. Se le mantiene a 25.0±0.1°C. En el tiempo t = 0 se añade 1.00 mL de DPD 0.024 M (también tratado para eliminar el Fe^{3+}). Después de un mezclado rápido, parte de la solución se transfiere a una celda espectrofotométrica que se mantiene a 25.0°C. En el tiempo t = 10.00 min se registra la absorbancia a 514 nm. Las concentraciones de todos los reactivos son esencialmente constantes en el periodo de 10.00 min. La aparición de producto en una función lineal del tiempo y de la concentración de Fe^{3+}, como se observa en la figura.



Gráfica de absorbancia contra tiempo para distintas concentraciones de Fe_{3+} (ng/mL) en un volumen de 26.00 mL de solución de reacción: (a) 0, (b) 0.40, (c) 0.80, (d) 1.20, (e) 1.60. [De K. Hirayama y N. Unohara, *Anal. Chem.*, **60**, 2573 (1988).]

(a) A partir de la gráfica, determine las constantes k y b para la ecuación $At = k[Fe^{3+}] + b$, donde A_t es la absorbancia en el tiempo t, $[Fe^{3+}]$ es la concentración de hierro en ng/mL, y b es el valor del blanco para una solución sin adición deliberada de Fe^{3+}. Utilice t = 10 min.

20 Aspectos Instrumentales de la Espectrofotometría

En el capítulo anterior se estudió la forma en que se utilizan en el análisis químico la absorción y la emisión de luz. Ahora se examina con más detalle el funcionamiento del espectrofotómetro, y se presenta el importante tema de la espectroscopía de transformada de Fourier.

20-1 ABSORCIÓN, REFLEXIÓN, REFRACCIÓN Y EMISIÓN DE LUZ

¿Qué le sucede a la luz cuando incide sobre una muestra? Consideremos que la muestra de material de la Fig. 20-1 es un sólido uniforme que absorbe parte de la luz que incide en él. La potencia radiante de la luz incidente en la primera superficie se designa P_0. La potencia radiante se define como la energía que incide por segundo por unidad de área y tiene como unidades W/m²*. En la primera superficie, una parte de la potencia radiante (R_1) se refleja hacia la fuente, y otra parte

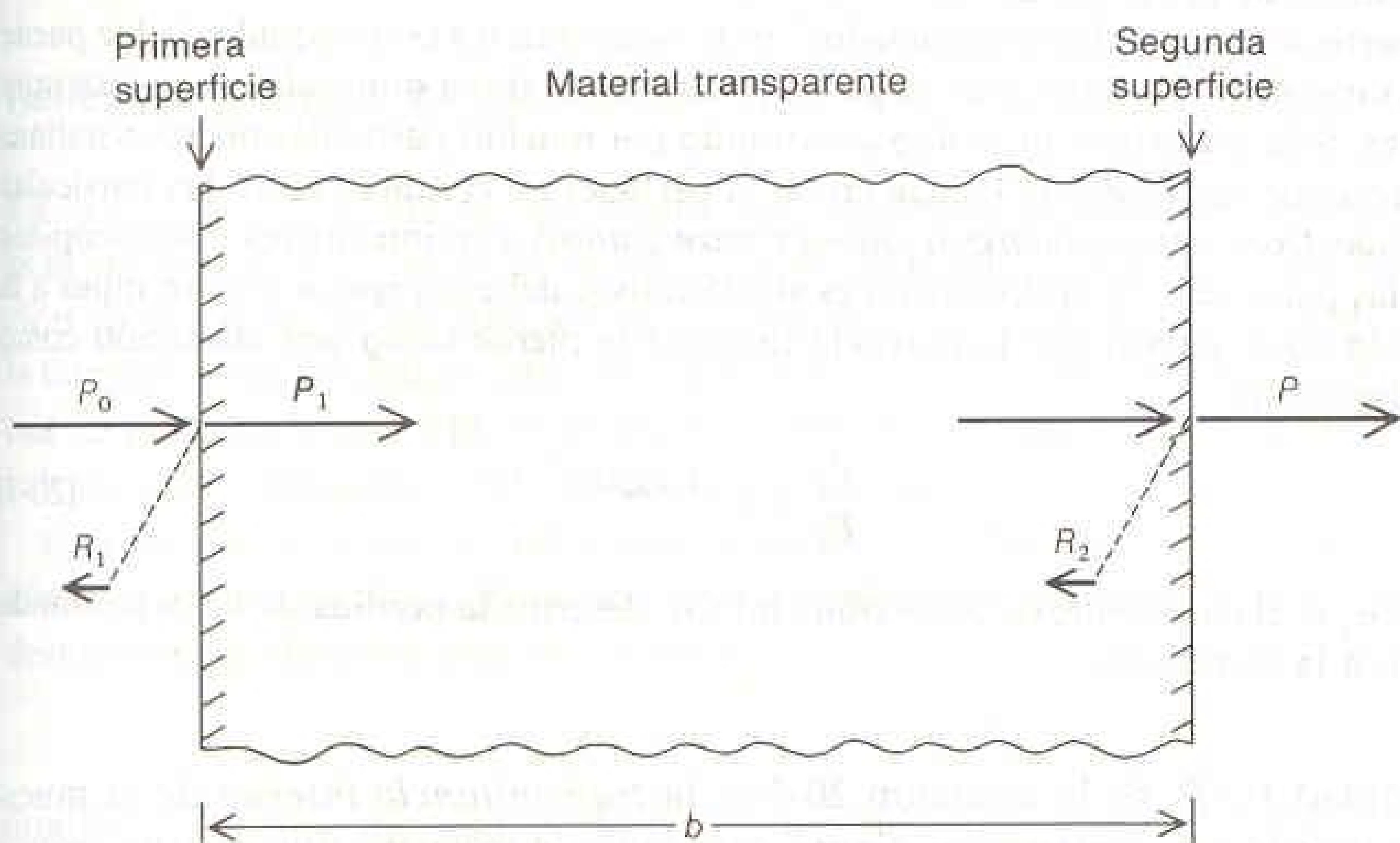


Figura 20-1
La luz de potencia radiante P_0 incide en la primera superficie de la muestra, cuyo espesor es b. La potencia radiante R_1 se refleja, y la potencia radiante P_1 penetra en la muestra. Una parte de P_1 se absorbe a medida que atraviesa la muestra, y la potencia P_2 llega a la segunda superficie. Aquí, la potencia P se transmite y la potencia R_2 se refleja.

* **(N. de R.)** La *potencia radiante* es, propiamente, el flujo de energía radiacional por unidad de tiempo. Cuando se evalúa por unidad de área se denomina *densidad de potencia radiante*. En el presente libro esta última cantidad se llama "potencia radiante", a secas.

(P_1) penetra en la muestra. Después de que esta fracción de la potencia radiante ha atravesado la muestra, una parte de la energía se absorbe, y una potencia radiante P_2 ($> P_1$) incide en la segunda superficie. En este punto, una parte de la potencia (R_2) se refleja, y otra (P) se transmite fuera de la muestra y emerge del otro lado. Las reflexiones internas continúan indefinidamente. Algo de R_2 se absorbe durante su viaje de regreso a la primera superficie. Aquí, una parte de este haz que regresa se transmite hacia fuera de la muestra (hacia la izquierda en la figura) y parte se refleja de nuevo hacia el interior de la muestra. La potencia implicada disminuye con la sucesión de pasos, y llega a ser despreciable después de varios ciclos. Cuatro cosas pueden sucederle a la luz que incide en una muestra:

La luz que incide en una muestra puede ser
1. transmitida
2. absorbida
3. reflejada
4. dispersada

1. Parte de la luz se transmite a través de la muestra. La *transmitancia* medida en el laboratorio es la fracción de luz incidente que emerge del otro lado:

$$T = \frac{P}{P_0} \tag{20-1}$$

2. El material absorbe una parte de la luz. En el Recuadro 19-1 se demostró que existe una relación exponencial entre la potencia que se absorbe dentro de la muestra y el trayecto óptico, b:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-\alpha b} \tag{20-2}$$

donde α en la ecuación 21-2 es el producto βc del Recuadro 19-1. Las potencias radiantes P_1 y P_2, definidas en la Fig. 20-1, representan la luz *dentro* de la muestra. La cantidad α en la ecuación 20-2 es una propiedad de la muestra que se llama **coeficiente de absorción**, y normalmente su unidad es cm^{-1}. Cuando $\alpha = 1\ cm^{-1}$, la potencia radiante dentro de la muestra se reduce a $1/e$ veces su valor inicial después de atravesar una distancia de 1 cm en la celda. A mayor α, más luz se absorbe.

3. Una parte de la luz se refleja en cada superficie y finalmente sale de la muestra en la dirección de la fuente de luz.

Un ejemplo de sólido policristalino comprimido es una pastilla de KBr que se usa en espectroscopía de infrarrojo, como se describe en la Secc. 20-2.

4. Una parte de la luz se dispersa hacia los lados. Si la muestra es un líquido, la luz puede dispersarse debido a partículas de polvo presentes en él o a moléculas de soluto muy grandes. Si la muestra es un sólido constituido por muchas partículas microcristalinas aglomeradas, la dispersión ocurre en las superficies de contacto entre las partículas (llamadas *fronteras granulares* o *uniones entre granos*) o en intersticios microscópicos entre las partículas. Si la dispersión es significativa, debe agregarse otro término a la ecuación 20-2, puesto que la potencia radiante se pierde tanto por absorción como por dispersión:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-(\alpha_a + \alpha_s)b} \tag{20-3}$$

donde α_a es el coeficiente de absorción real y α_s describe la pérdida de luz transmitida debido a la dispersión.

La cantidad P_2/P_1 de la ecuación 20-2 es la *transmitancia interna* de la muestra. Es la fracción de potencia radiante dentro de la muestra que se transmite a través del material. La transmitancia medida (*externa*) es P/P_0. La **absortancia** se define como la fracción de radiación incidente absorbida por la muestra. En ausencia de dispersión, la absortancia está dada por

Tres términos que pueden confundirse:
a = absortancia (fracción de luz absorbida por la muestra)
α = coeficiente de absorción (en la ecuación 20-2)
A = absorbancia (ecuación 19-5)

$$\text{Absortancia} = a = \frac{P_1 - P_2}{P_0} \tag{20-4}$$

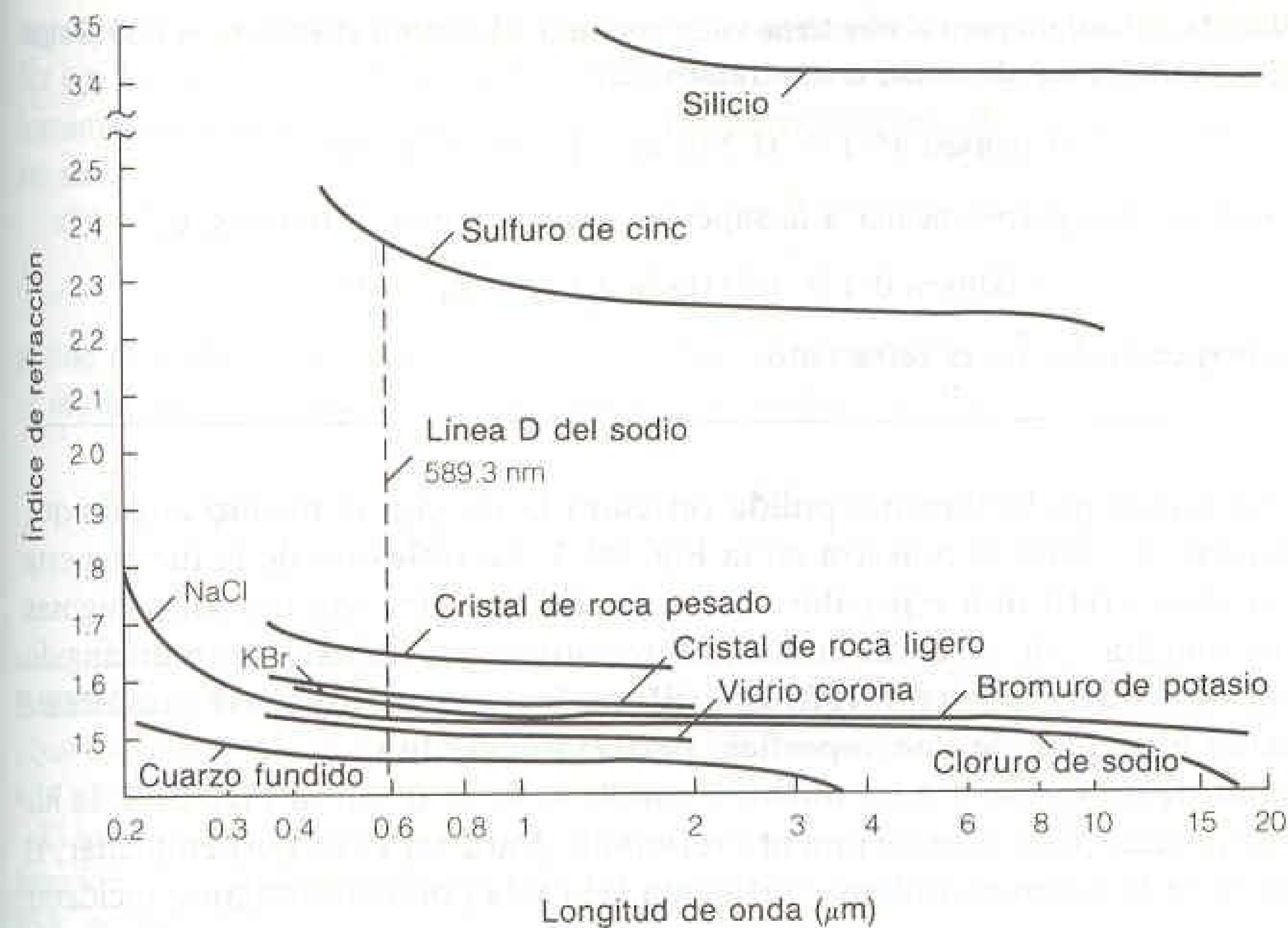


Figura 20-2
Dependencia del índice de refracción respecto a la longitud de onda. La escala de longitud de onda es logarítmica.

Tabla 20-1
Indice de refracción a 589.3 nm (línea D del sodio)

Sustancia	Índice de refracción
Vacío	1
Aire (0° C, 1 atm)	1.000 29
Agua	1.33
Etanol	1.36
Pentano	1.36
Fluoruro de magnesio	1.38
Cuarzo fundido	1.46
Tetracloruro de magnesio	1.47
Benceno	1.50
Cloruro de sodio	1.54
Bromuro de potasio	1.56
Disulfuro de carbono	1.63
Bromo	1.66
Cloruro de plata	2.07
Sulfuro de cinc	2.36
Yodo	3.34

donde $P_1 - P_2$ es la potencia radiante absorbida por la muestra. En ausencia de dispersión, la suma de las cantidades transmitancia, absortancia y **reflectancia** (R, la fracción de P_0 que se refleja) debe ser igual a la unidad:

$$T + a + R = 1 \tag{20-5}$$

Reflexión e Indice de Refracción

La velocidad de la luz en un medio con **índice de refracción** n es c/n, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Esto es: en el vacío, $n = 1$. El índice de refracción de un material es función de la longitud de onda de la luz (Fig. 20-2) y de la temperatura de dicho material. El índice se mide generalmente a 20°C a la longitud de onda de la línea D del sodio ($\lambda = 589.3$ nm). En la Tabla 20-1 se presentan valores representativos del índice de refracción.

Cuando la luz pasa de un medio a otro, su trayectoria es desviada, como se muestra en la Fig. 20-2. Este fenómeno se llama **refracción**, y la magnitud de la desviación es descrita por la *ley de Snell*:

Refracción: desviación de la luz cuando pasa de un medio a otro con diferente índice de refracción.

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \tag{20-6}$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de cada medio, y θ_1 y θ_2 son ángulos que se definen en la Fig. 20-3.

EJEMPLO: Refracción de la Luz por el Agua

Un haz de luz (radiación visible) se propaga en el aire (medio 1) al agua (medio 2) con ángulo de incidencia de 45° (θ_1 en la Fig. 20-3). ¿Con qué anguio θ_2 se propagará el rayo de luz por el agua?

El índice de refracción para el aire tiene valor cercano a 1, y para el agua es ~ 1.33 (Tabla 20-1). Utilizando la ley de Snell, encontramos que

$$(1.00)(\text{sen } 45°) = (1.33)(\text{sen } \theta_2) \Rightarrow \theta_2 = 32°$$

Ahora, si el rayo es perpendicular a la superficie, encontramos θ_2 (esto es, $\theta_1 = 0°$):

$$(1.00)(\text{sen } 0°) = (1.33)(\text{sen } \theta_2) \Rightarrow \theta_2 = 0°$$

Un rayo perpendicular no es refractado.

Una superficie perfectamente pulida reflejará la luz con el mismo ángulo que el de incidencia, como se muestra en la Fig. 20-3. La reflexión de la luz con este ángulo se llama **reflexión especular**. Las superficies reales son un tanto rugosas y reflejan una fracción de la luz en todas direcciones. La reflexión con un ángulo distinto al de incidencia se llama **reflexión difusa**. En lo sucesivo sólo se considerará la reflexión especular de una superficie perfectamente lisa.

Al viajar de un medio 1 a un medio 2 con $\theta_1 = \theta_2 = 0°$ en la Fig. 20-3, la luz no es refractada, pero sí parcialmente reflejada. Para tal rayo perpendicular, el cociente entre la potencia radiante reflejada (P_r) y la potencia radiante incidente (P_0) es

Reflexión de un rayo perpendicular en la superficie de un material transparente.

$$R = \frac{P_r}{P_0} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \qquad (20\text{-}7)$$

EJEMPLO: Reflexión de la Luz por el Agua

¿Qué fracción de la luz se refleja al propagarse del aire al agua con incidencia normal ($\theta_1 = \theta_2 = 0°$ en la Fig. 20-3)?

Utilizando la ecuación 20-7, con $n_1 = 1.00$ y $n_2 = 1.33$:

$$R = \frac{P_r}{P_0} = \left(\frac{1.00 - 1.33}{1.00 + 1.33}\right)^2 = 0.020$$

La potencia radiante reflejada es el 2.0% de la potencia incidente.

En la Fig. 20-1 se ve que ocurre reflexión en cada superficie. Los rayos reflejados rebotan hacia atrás y adelante, sufriendo transmisión y reflexión parciales en cada

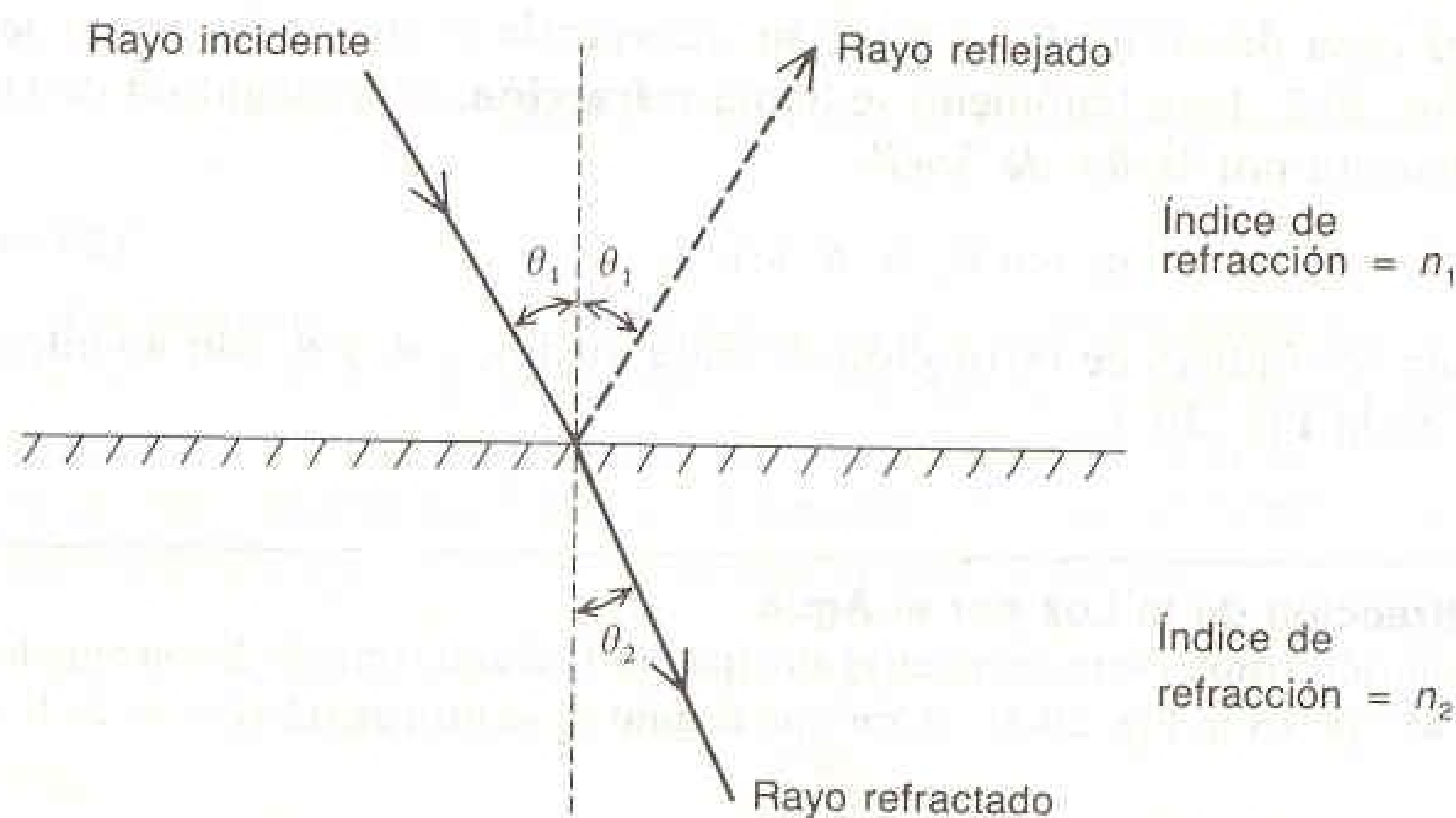


Figura 20-3
Ilustración de la ley de Snell: n_1 sen $\theta_1 = n_2$ sen θ_2.

superficie hasta que su potencia se hace despreciable. Si la muestra no absorbe luz y si los únicos procesos que ocurren son reflexión y transmisión, entonces la transmitancia teórica de un rayo que incide perpendicularmente sobre una superficie será

$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{1 - R}{1 + R} \qquad (20\text{-}8)$$

Transmitancia de una placa que no absorbe luz.

donde R se define en la ecuación 20-7. La reflexión teórica es $1 - T$, puesto que se establece que toda la luz se refleja o se transmite. Por tanto,

$$\text{Reflexión total} = 1 - T = 1 - \frac{1 - R}{1 + R} = \frac{2R}{1 + R} \qquad (20\text{-}9)$$

Reflexión de un rayo perpendicular en una placa con dos superficies.

EJEMPLO: Transmisión de una Placa de Cuarzo

¿Qué fracción de luz se transmite al incidir normalmente (es decir, en forma perpendicular a la superficie) sobre una placa de cuarzo en el aire?

El índice de refracción del cuarzo es 1.46. Sustituyendo $n_1 = 1.00$ y $n_2 = 1.46$ en la ecuación 20-7, se obtiene $R = 0.035\,0$. Sustituyendo luego este valor de R en la ecuación 20-8, se tiene

$$T = \frac{1 - 0.035\,0}{1 + 0.035\,0} = 0.93$$

El cuarzo transmite el 93% de la potencia incidente y refleja el 7%. Esto es de importancia práctica en la espectrofotometría, porque una muestra líquida debe colocarse en una celda que necesariamente transmite menos del 100% de la luz que incide en ella. Si se quiere medir la absorbancia de una muestra, se debe tener una referencia que compense la reflectancia de la celda.

Una vez considerada la reflexión en materiales transparentes, debe comprenderse que una fracción significativa de la luz en un espectrofotómetro puede perderse por reflexión en los componentes ópticos. Por suerte, para reducir en gran medida la reflexión pueden emplearse **recubrimientos antirreflejantes**. El recubrimiento ideal debe tener un índice de refracción dado por $\sqrt{n_1 n_2}$, donde n_1 es el índice de refracción del medio externo (normalmente el aire) y n_2 es el índice de refracción del componente óptico (como una lente). Si el espesor del recubrimiento es un cuarto de la longitud de onda de la luz incidente (longitud de onda en el recubrimiento) y el índice de refracción es $\sqrt{n_1 n_2}$, teóricamente la reflexión se reduce a cero. Sin embargo, no es posible lograr una reflexión nula en un intervalo de longitudes de onda, porque tanto λ como n varían. Los recubrimientos antirreflejantes pueden hacerse también de capas de materiales cuyo índice de refracción cambia de manera gradual de n_1 a n_2. En la Fig. 20-4 se muestra lo que puede lograrse con un recubrimiento antirreflejante multicapa.

Recuérdese que $\lambda\nu = c$. La velocidad de la luz en un medio depende del índice de refracción, n, del medio. Al pasar de un medio a otro, la frecuencia es la misma, pero si n cambia también lo hace λ.

Fibras Ópticas

Una **fibra óptica** conduce la luz de un lugar a otro. Consiste en un núcleo ópticamente transmisor con elevado índice de refracción. Este núcleo tiene un recubrimiento de acero inoxidable, con menor índice de refracción y grosor típico de 0.1 mm (Fig. 20-5a). Sobre el recubrimiento hay un forro plástico protector.

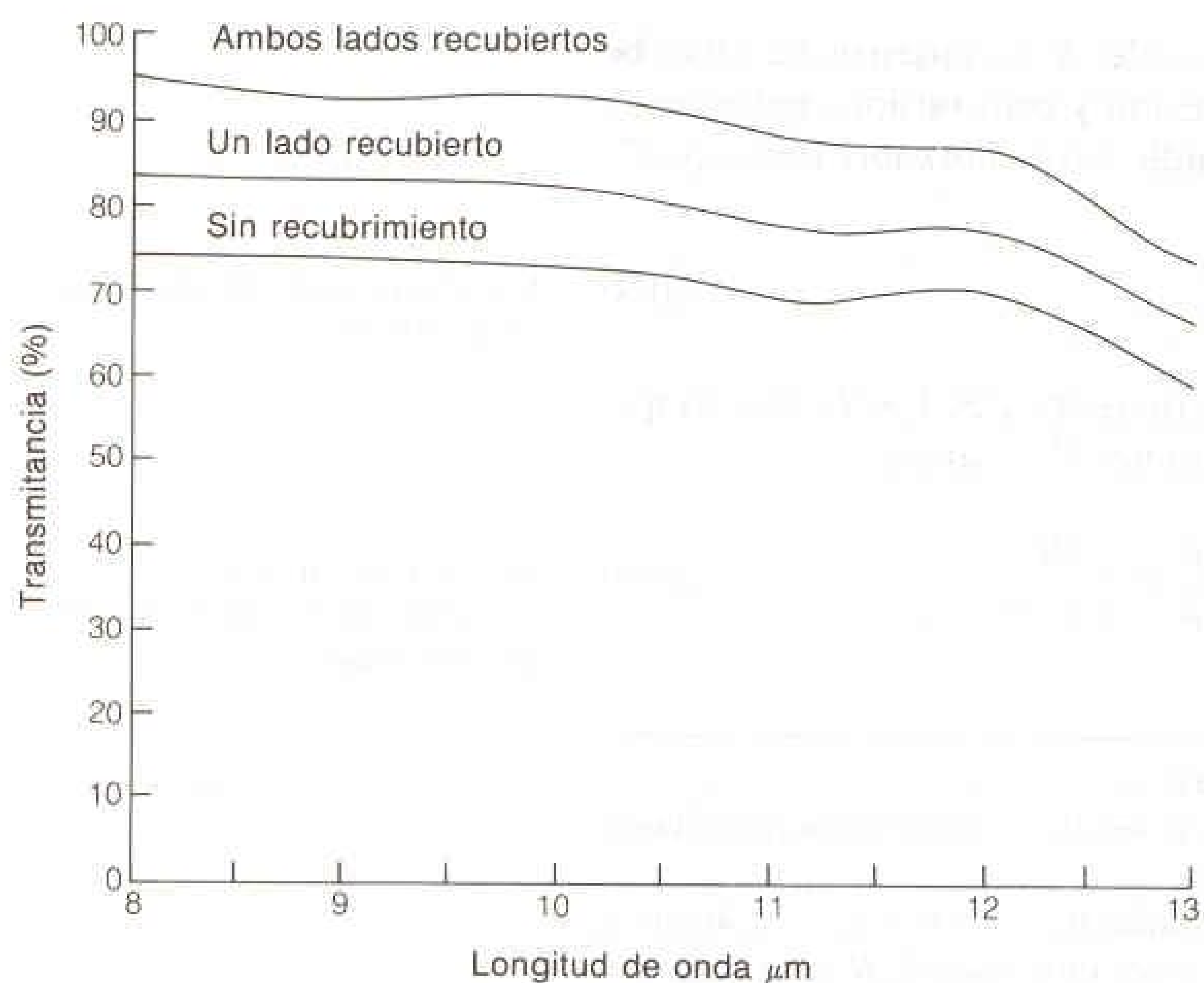


Figura 20-4
Efecto del recubrimiento antirreflejante sobre una placa de 2 mm de espesor de sulfuro de cinc utilizada como ventana para infrarrojo. [Reproducido de "Kodak Irtran Infrared Optical Materials" (Eastman Kodak Co., Publication U-72, 1981). Cortesia de Eastman Kodak Company.]

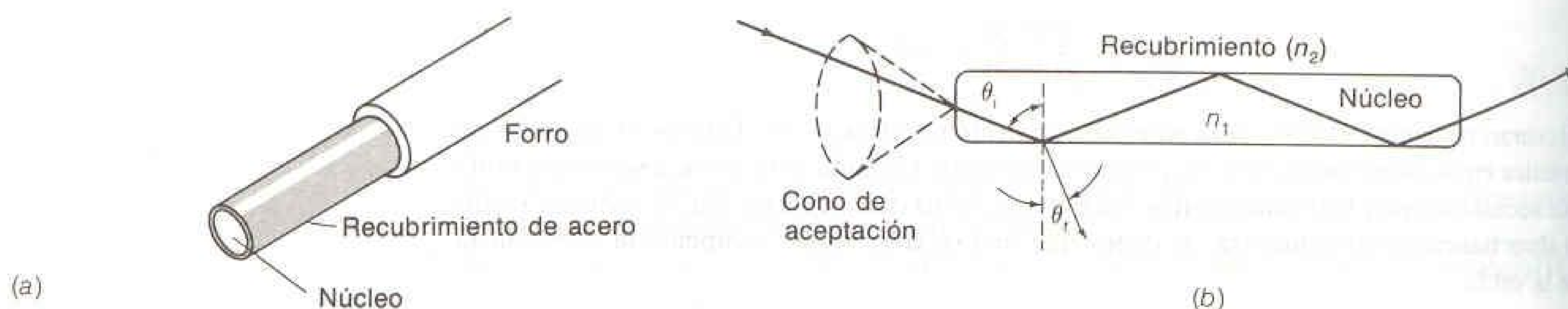


Figura 20-5
Estructura de una fibra óptica y principio de funcionamiento.

Cuando la luz viaja de una región de alto índice de refracción a otra de bajo índice de refracción, se refleja totalmente si el ángulo de incidencia es mayor que el *ángulo crítico*.

En la Fig. 20-5b se ilustra el principio de funcionamiento. Consideremos el rayo que incide en el extremo de la fibra con ángulo de incidencia θ_i. Parte del rayo se refleja dentro del núcleo, y parte puede transmitirse hacia el recubrimiento con un ángulo de refracción θ_r. Si el índice de refracción del núcleo es n_1 y el del recubrimiento es n_2, con base en la ley de Snell (ecuación 20-6) puede decirse que

$$n_1 \text{ sen } \theta_i = n_2 \text{ sen } \theta_r \Rightarrow \text{ sen } \theta_r = \frac{n_1}{n_2} \text{ sen } \theta_i \qquad (20\text{-}10)$$

Si el producto (n_1/n_2) sen θ_i es mayor que 1, no se transmite luz hacia el recubrimiento, puesto que sen θ_r no puede ser mayor que 1. En tal caso, se dice que θ_i excede el *ángulo crítico* para la reflexión interna total. *Si $n_1/n_2 > 1$, existe un intervalo de ángulos θ_i a los cuales toda la luz se reflejará en las paredes del núcleo, y nada de ella pasará al recubrimiento*. Un rayo que entre por un extremo de la fibra pasando por el cono de aceptación, saldrá con muy poca pérdida por el otro extremo de la fibra. Las fibras ópticas son flexibles, y pueden doblarse razonablemente sin disminución de su capacidad de transmitir la luz.

En la Fig. 20-6 se ilustra un detector *fibróptico* (de fibra óptica) que se utiliza para medir la concentración de penicilina en la sangre venosa humana.[†] Una fi-

[†] K. J. Skogerboe, *Anal. Chem.*, **60**, 1271A (1988); R. E. Dessy, *Anal. Chem.*, **61**, 1079A (1989).

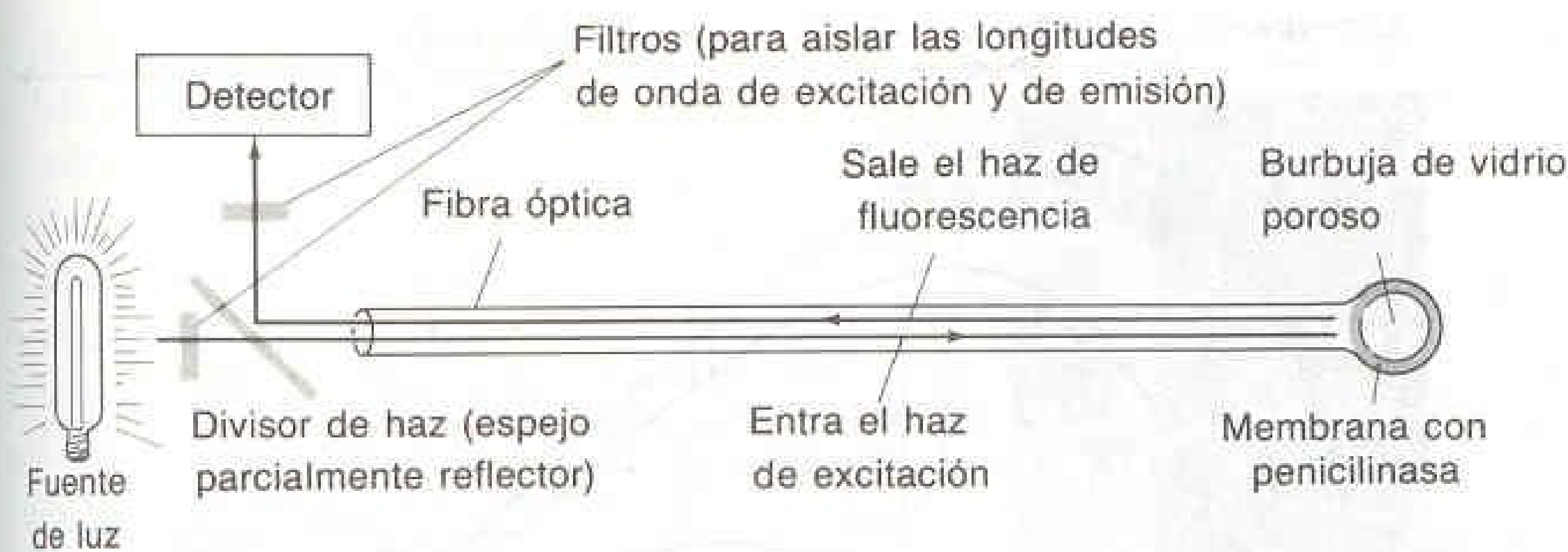


Figura 20-6
Detector fibróptico utilizado para medir la concentración de penicilina en la sangre.

bra óptica transmite luz a una burbuja de vidrio poroso recubierta con una membrana que contiene la enzima penicilinasa. La penicilina presente en la sangre se convierte en ácido penicilinoico (pág. 377), que es fluorescente. La señal de fluorescencia que regresa al detector es proporcional a la concentración de penicilina en la sangre.

Las fibras ópticas están sustituyendo a los alambres eléctricos en la comunicación telefónica. Las fibras son inmunes al ruido eléctrico, pueden transmitir datos a mayor velocidad, y pueden manejar más señales simultáneamente que los cables y alambres.

Radiación de Cuerpo Negro

Cuando un objeto se calienta, emite radiación, y se dice que *radia*. Aun a la temperatura ambiente, todos los objetos emiten radiación infrarroja. Imaginemos una esfera vacía cuyo interior es perfectamente negro. Esto es, la superficie absorbe toda la radiación que incide en ella. La superficie también emite radiación. Como los fotones son absorbidos y emitidos en la superficie interna de la esfera, alcanzan un equilibrio térmico con esta última. Si se hace un pequeño orificio en la pared, se observará que por él escapa radiación con distribución espectral continua. El objeto se llama *cuerpo negro*, y la radiación recibe el nombre de **radiación de cuerpo negro**. La emisión a partir de objetos reales, como el filamento de tungsteno de una lámpara incandescente, se asemeja a la de un cuerpo negro ideal.

La potencia radiada por unidad de área desde la superficie de un objeto se llama **exitancia**, M. Para un cuerpo negro, M está dada por

La exitancia es la potencia emitida por unidad de área superficial. Antiguamente se llamaba *emitancia*.

$$M = \sigma T^4 \qquad (20\text{-}11)$$

donde

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2} = 5.669\,8 \times 10^{-8}\ \mathrm{W/(m^2K^4)} \qquad (20\text{-}12)$$

En este caso T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Un cuerpo negro cuya temperatura es de 1 000 K radia 5.67×10^4 watts por metro cuadrado de superficie. Si la temperatura se duplica, la exitancia se incrementa en un factor de $2^4 = 16$.

El espectro de emisión cambia con la temperatura. A temperaturas mayores la exitancia máxima se desplaza hacia longitudes de onda más cortas (altas energías). La dependencia de la exitancia respecto a la longitud de onda está dada por la *distribución de Planck*:

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right) \qquad (20\text{-}13)$$

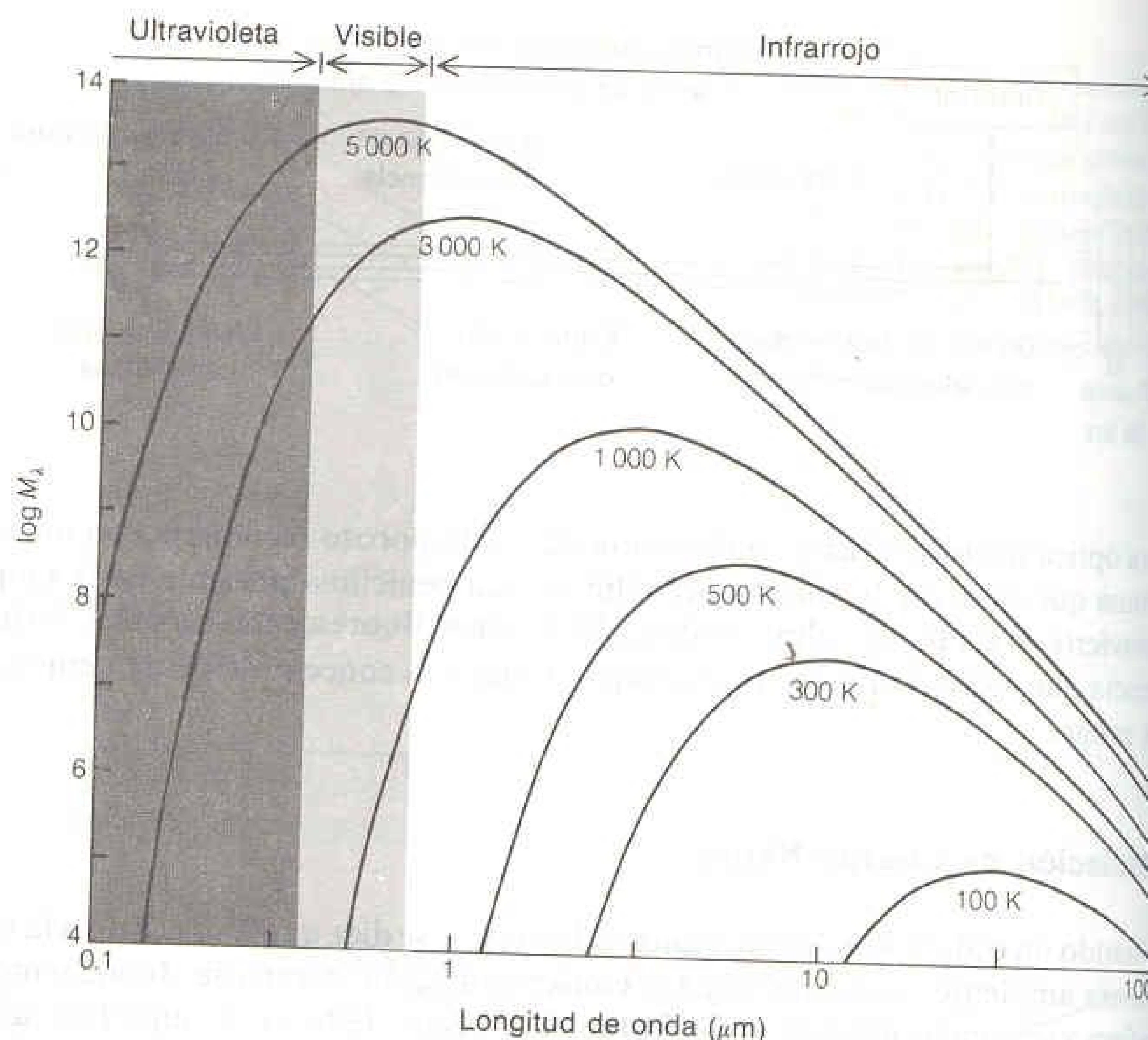


Figura 20-7
Distribución espectral de la emisión de un cuerpo negro. Ésta es una gráfica de la ecuación 20-13. Las unidades de M_λ son W/m³. Obsérvese que ambos ejes son logarítmicos.

Un *pirómetro bicromático* (termómetro de infrarrojo) indica la temperatura de un objeto cuando se mide la razón de energía de infrarrojo emitida por el objeto a dos longitudes de onda. Utilizando la ecuación 20-13, esta razón indica la temperatura del objeto.

Desafío: Explique cómo es que una cámara de infrarrojo permite ver en la noche. ¿Por qué se utiliza la fotografía aérea nocturna en el infrarrojo para buscar a personas perdidas en regiones extensas?

donde λ es la longitud de onda, T es la temperatura termodinámica y b, c y k son las mismas que en la ecuación 20-12. Las unidades de M_λ son W/m³, las cuales pueden considerarse watts por metro cuadrado de superficie por metro de longitud de onda. En la Fig. 20-7, el área bajo cada curva entre dos longitudes de onda es igual a la energía (W/m²) emitida entre esas dos longitudes de onda.

A baja temperatura, la emisión máxima en la Fig. 20-7 ocurre a longitudes de onda de infrarrojo. A temperaturas de varios miles de grados (como en la superficie del sol), la emisión es máxima a longitudes de onda visibles. Para temperaturas de 100 K y mayores, una excelente aproximación a la longitud de máxima emisión ($\lambda_{\text{máx}}$) de la Fig. 20-7 se obtiene con la *ley de desplazamiento de Wien*:

$$\lambda_{\text{máx}} \cdot T = 2.878 \times 10^{-3}\ \text{m} \cdot \text{K} \tag{20-14}$$

donde T está dada en kelvins.

La **emisividad** de un objeto se define como la potencia radiante emitida por el objeto entre la potencia radiante que emite un cuerpo negro a la misma temperatura:

$$\text{Emisividad} = \frac{\text{potencia radiante emitida por el objeto}}{\text{potencia radiante emitida por el cuerpo negro}} \tag{20-15}$$

La emisividad es una fracción comprendida entre cero y uno.

20-2 COMPONENTES DE UN ESPECTROFOTÓMETRO

En la Fig. 20-8 se presentan los componentes ópticos de un espectrofotómetro de infrarrojo representativo. La luz de la fuente (a la derecha) es dirigida por dos

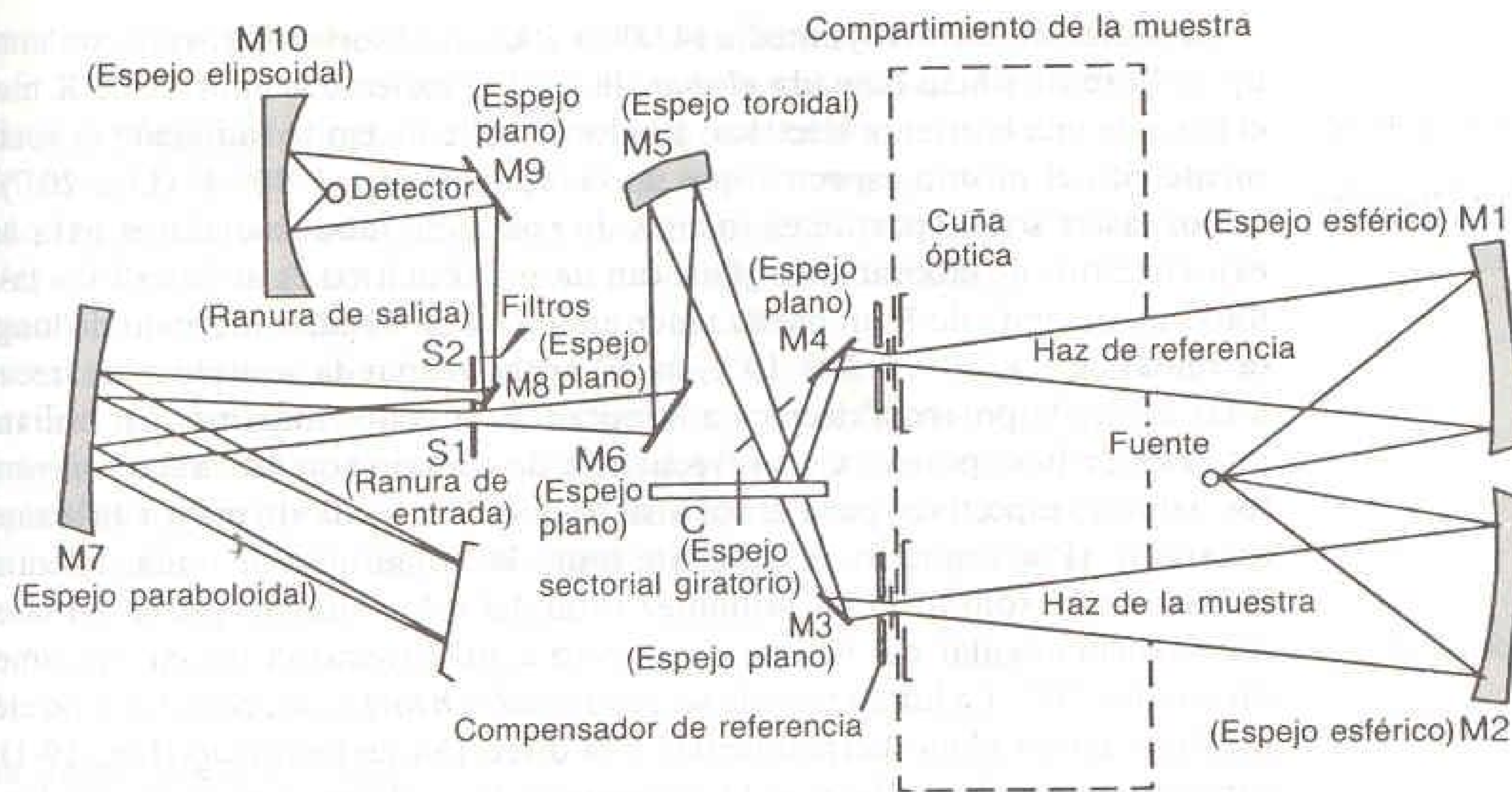


Figura 20-8
Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer 1320. [Cortesía de Perkin-Elmer Corp.]

espejos hacia la muestra y la referencia. Un espejo giratorio envía alternativamente luz procedente de la muestra y de la referencia hacia un monocromador de rejilla, el cual transmite una banda estrecha de longitudes de onda hacia el detector. El espectro producido por el instrumento es una gráfica de transmisión o absorbancia en función de la longitud de onda. Enseguida se describen con cierto detalle los distintos componentes de los espectrofotómetros.

Fuentes

Una *lámpara de filamento de tungsteno* es una magnífica fuente de radiación en el intervalo visible (luz) y del infrarrojo cercano. Un filamento de tungsteno típico funciona a una temperatura cercana a los 3 000 K y produce radiación útil en el intervalo de 320 a 2 500 nm (Fig. 20-9). Esto comprende toda la región visible y parte de las regiones de ultravioleta y de infrarrojo. En la espectroscopía de ultravioleta normalmente se utiliza una *lámpara de arco de deuterio* en la cual una descarga eléctrica (una chispa) hace que el D_2 se disocie y emita radiación ultravioleta en el intervalo aproximado de 200 a 400 nm (Fig. 20-9). En un espectrofotómetro de ultravioleta y visible típico, se cambia de la lámpara de deuterio a la de tungsteno al pasar por los 360 nm, de modo que siempre se emplea la fuente más potente.

La radiación ultravioleta es nociva para el ojo desprotegido, por lo que debe evitarse la exposición directa a ella.

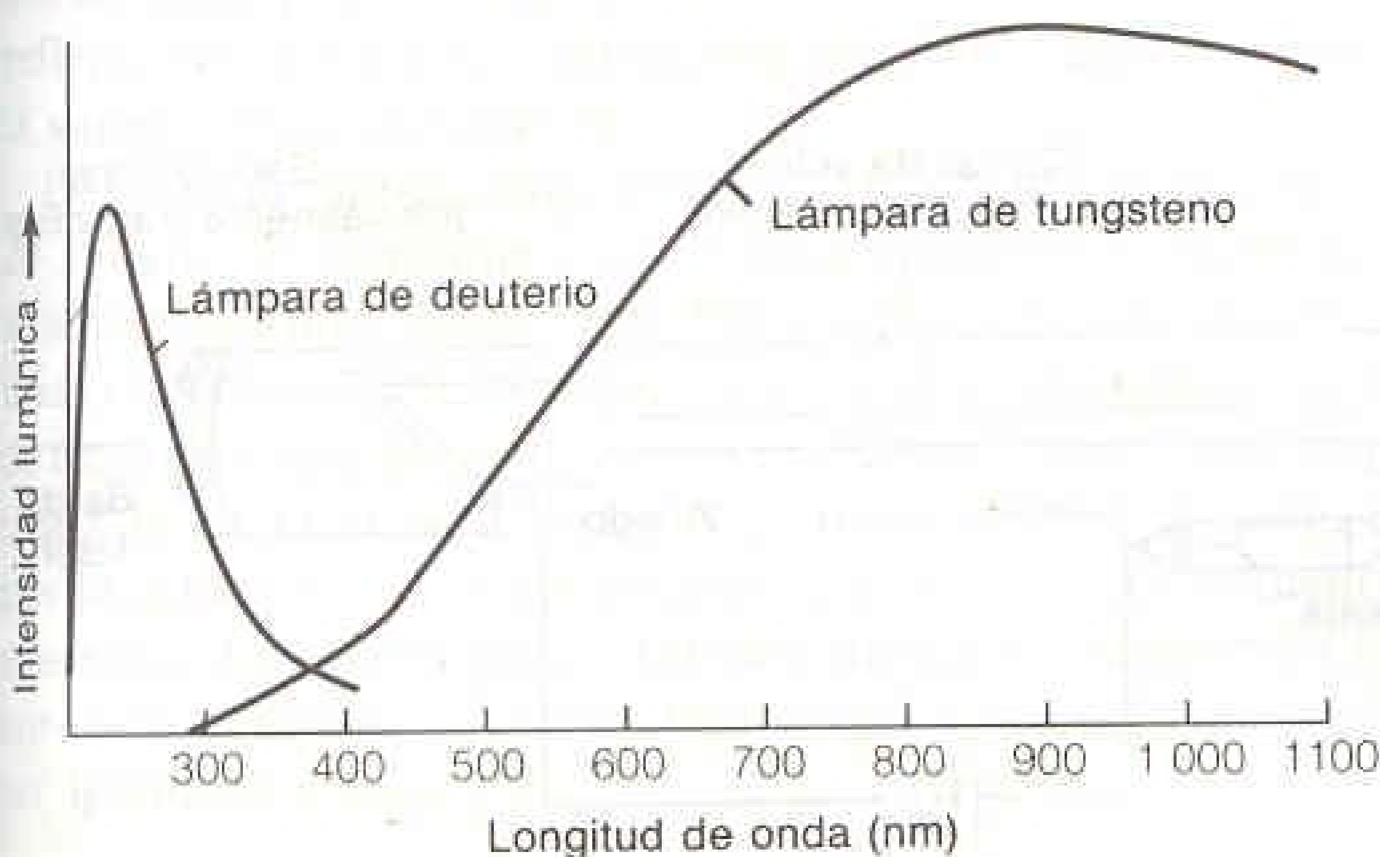


Figura 20-9
Intensidad de un filamento de tungsteno a 3 200 K y de una lámpara de arco de deuterio.

Monocromática: una longitud de onda
Policromática: muchas longitudes de onda

La radiación infrarroja media (4 000 a 200 cm^{-1}) suele obtenerse con una barra de carburo de silicio llamada *globar*, la cual se calienta a unos 1 500 K mediante el paso de una corriente eléctrica. El globar caliente emite radiación aproximadamente con el mismo espectro que un cuerpo negro a 1 000 K (Fig. 20-7).

Los **lasers** son importantes fuentes de radiación **monocromática** para muchos experimentos de laboratorio. ¿Qué tan monocromático es un laser? Un laser con longitud de onda de 3 μm puede tener un **ancho de banda** (intervalo de longitudes de onda) de 3×10^{-14} a 3×10^{-8} μm. El ancho de banda se mide a las frecuencias a las cuales la potencia decrece a la mitad de su valor máximo. La brillantez de un laser de baja potencia y su frecuencia de trabajo son 10^{13} veces mayores que los valores respectivos para el sol a su longitud de onda de mayor brillantez (luz amarilla). (Por supuesto, el sol emite todas las longitudes de onda, mientras que el láser emite sólo una. La brillantez total del sol es mayor que la del laser.) La divergencia angular del haz laser respecto a su trayectoria inicial típicamente es menor de 0.05°. La luz laser suele ser *polarizada en un plano*, con el campo eléctrico oscilante en un plano perpendicular a la dirección de recorrido (Fig. 19-1). Otra característica de la luz laser es la *coherencia*, la cual significa que todas las ondas lumínicas que salen del laser oscilan en fase entre sí.

Propiedades típicas de la luz laser:
Monocromática una longitud de onda
Muy brillante alta potencia a una longitud de onda
Colimada rayos paralelos
Polarizada el campo eléctrico de las ondas oscila en un plano
Coherente todas las ondas en fase

En la Fig. 20-10 se ilustra el principio de funcionamiento de un laser. Una condición necesaria para producir luz laser es una *inversión de la población*, en la cual un estado de alta energía tiene mayor población que un estado de baja energía. En la Fig. 20-10, la radiación de banda ancha con una lámpara potente o con una descarga eléctrica bombea moléculas en el estado basal (B) a un estado excitado (E). Las moléculas en el estado E rápidamente decaen a un estado excitado superior (S), con tiempo de vida relativamente largo. El estado S puede decaer a un estado inferior (I), el cual a su vez decae con rapidez al estado basal. Un fotón con energía que abarque exactamente dos estados moleculares puede ser absorbido para elevar la molécula a un estado excitado. Asimismo, un fotón con la energía adecuada puede estimular a la molécula excitada para que emita un fotón y regrese al estado inferior. Esto se denomina *emisión estimulada*. Un laser contiene una elevada población de moléculas en el estado S. Una molécula que espontáneamente cae de S a I emite un fotón. Cuando este fotón golpea otra molécula en el estado S, ésta emite un segundo fotón al descender al estado I. Si hay muchas moléculas en el estado S, el primer fotón estimula la emisión de muchos fotones al viajar por el laser. Cada nuevo fotón tiene la misma fase y polarización que el fotón incidente.

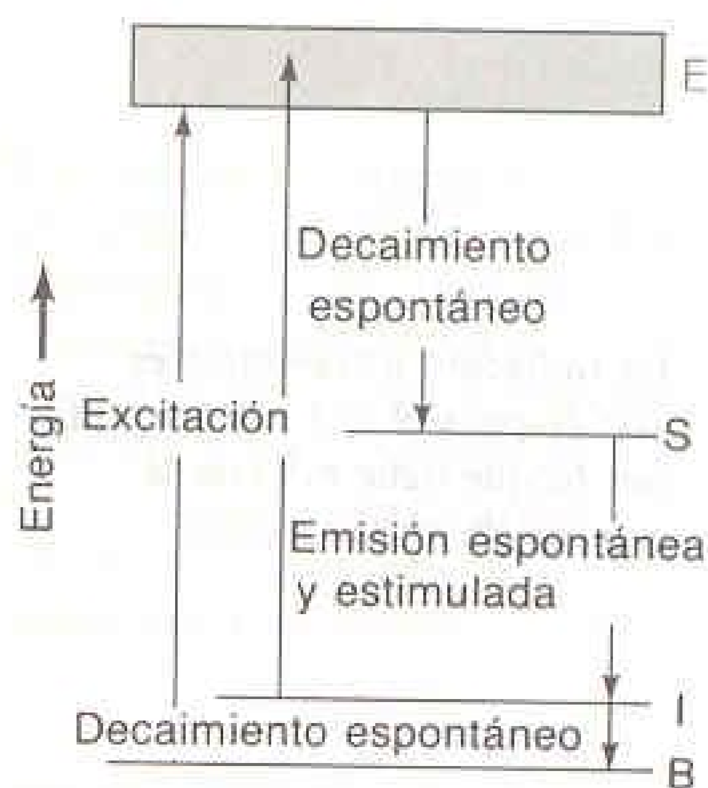


Figura 20-10
Principio de funcionamiento de un laser.

En la Fig. 20-11 se presenta un laser de helio-neón, que es una fuente común de luz roja con longitud de onda de 632.8 nm y potencia de salida de 0.1 a 25 mW. En la Fig. 20-10, una descarga eléctrica bombea átomos de helio al estado E. El

Figura 20-11
Construcción de un láser de helio-neón. La presión del helio es típicamente de 1 torr, y la del neón, de 0.1 torr.

helio excitado transfiere energía al chocar con un átomo de neón, el cual pasa al estado S. Las altas concentraciones de helio y el bombeo eléctrico intenso crean una mayor población de neón en el estado S que en el estado L (es decir, una *inversión de la población*). El neón en el estado S puede emitir un fotón y descender al estado I. Unos cuantos de estos fotones son emitidos paralelos al eje del tubo laser. A medida que avanzan a lo largo del tubo, estimulan más emisión. Los espejos situados en ambos extremos del tubo reflejan la mayoría de los fotones una y otra vez, estimulando más emisión con cada pase. Uno de los espejos es completamente reflector, pero el otro sólo está parcialmente plateado, de modo que permite que parte de la emisión salga por el extremo del laser, donde puede usarse la luz. Las *ventanas de Brewster* están inclinadas a un ángulo que asegura que la luz emitida en la cavidad del laser se polarice perpendicularmente a la dirección de recorrido.

Si hay más moléculas en el estado S que en el I (una inversión de la población), es más probable que el paso de fotones estimule la emisión de S a I que la absorción de I a S.

Celdas para Muestra Líquida

Existen celdas o cubetas de todos los tamaños y formas apropiados para diversos experimentos (Fig. 20-12). Las celdas más comunes para medir espectros visibles y de ultravioleta están hechas de cuarzo, tienen 1.000 cm de espesor (trayecto óptico) y se venden por pares (para muestra y para referencia). Las celdas de vidrio son apropiadas para mediciones con radiación visible (luz), pero no convienen para la espectroscopía de ultravioleta (debido a que absorben esta radiación). El cuarzo es transparente en las regiones visible y de ultravioleta normalmente accesibles.

En el Recuadro 20-1 se describe un método analítico continuo en el que se hace uso de celdas de flujo.

Las celdas para mediciones de infrarrojo en líquidos suelen construirse con NaCl, KBr o AgCl, los cuales transmiten la radiación infrarroja. Para mediciones en la región de 400 a 500 cm^{-1}, el polietileno es un material transparente adecuado. Por lo común los sólidos se muelen hasta polvo fino, que puede agregarse a un aceite mineral (un hidrocarburo viscoso conocido como nujol) para obtener una dispersión que se denomina *mull* o pasta. La *mull* se presiona entre dos ventanas para infrarrojo (por ejemplo de KBr) y se coloca en el compartimiento de muestra. El espectro del analito es oscurecido en una cuantas regiones en las cuales absorbe el aceite mineral. Como alternativa, el polvo fino puede mezclarse con un exceso de KBr (KBr/sólido $\approx$ 100 g/g), y la mezcla resultante se comprime a ~60 MPa (600 atm) para formar una pastilla translúcida. Los sólidos y los polvos también pueden examinarse por *reflectancia difusa*, en cuyo caso lo que suministra la señal al detector es la radiación infrarroja reflejada en vez de la transmitida. Las longitudes de onda provenientes de la fuente y que son absorbidas por la muestra no se reflejan tan bien como otras longitudes de onda. Esta técnica es sensible sólo a la superficie de la muestra.

Regiones aproximadas de corte de baja energía (oscurecimiento) para ventanas de infrarrojo comunes:

Zafiro (Al_2O_3)	1 500 cm^{-1}
NaCl	650 cm^{-1}
KBr	350 cm^{-1}
AgCl	350 cm^{-1}
CsBr	250 cm^{-1}
CsI	200 cm^{-1}

Después de haber considerado la reflexión y la dispersión de la luz en la Secc. 20-1, debe ser claro que la celda para la muestra contribuye en grado significativo a la transmitancia observada. Para la espectrofotometría cuantitativa es necesaria una celda de referencia apropiada. La referencia puede ser el solvente o un blanco de reactivos (que contenga todos los reactivos excepto el analito) en una celda idéntica a la celda de la muestra. Los procesos de reflexión, dispersión y absorción por la celda, el solvente y otros reactivos serán virtualmente los mismos en ambas muestras. La diferencia de transmitancia entre la muestra y la referencia se deberá entonces al analito. Sólo en estas condiciones la absorbancia de la muestra puede ser igualada a log P_0/P.

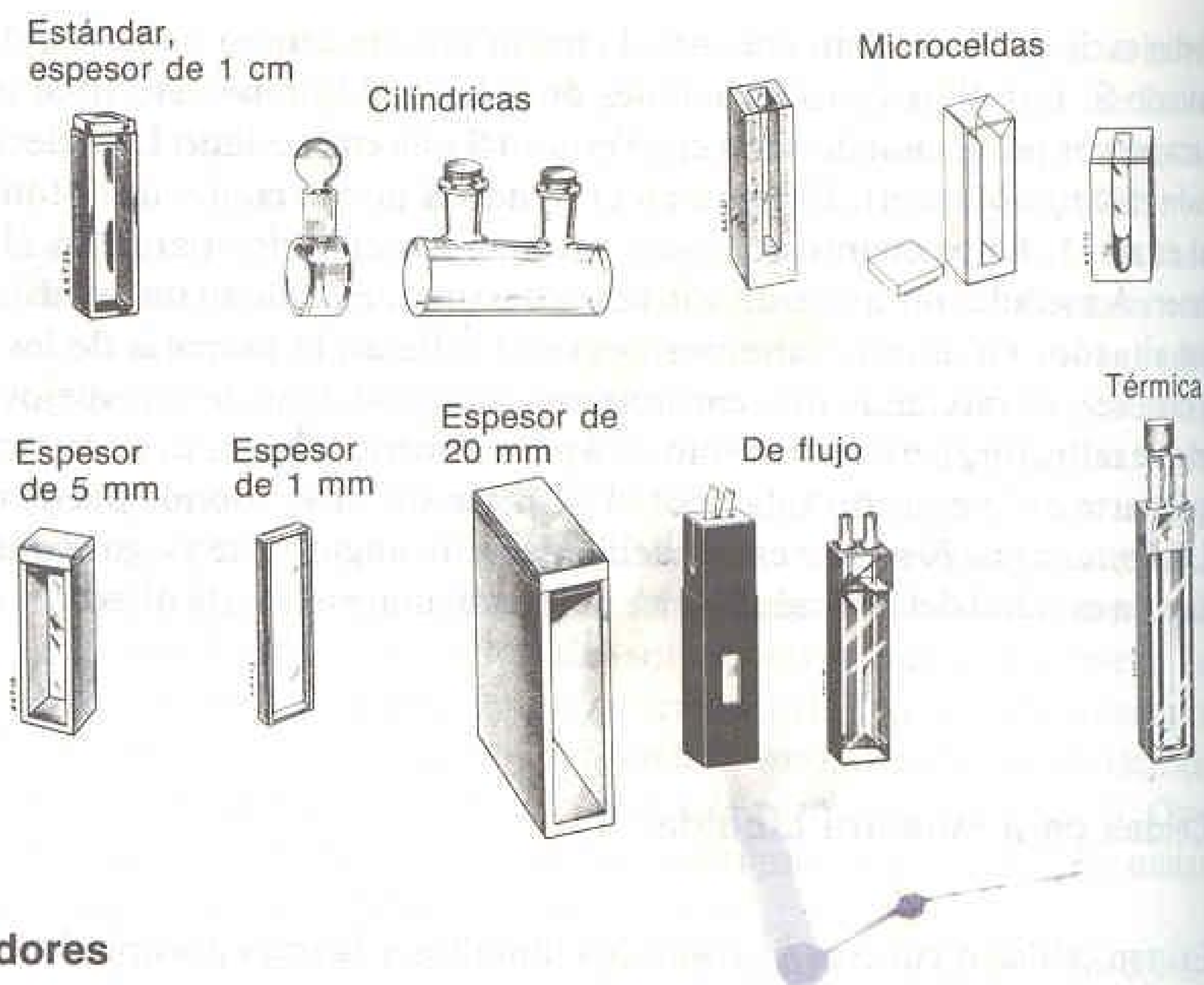


Figura 20-12
Celdas comunes para espectroscopía de ultravioleta y visible. Las celdas de flujo permiten la circulación continua de una solución a través de la cubeta. Son útiles especialmente para medir la absorbancia de una solución que efluye de una columna cromatográfica. La celda térmica permite que el líquido de un baño a temperatura constante circule en una camisa de mantenga el contenido de la celda a la temperatura deseada. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

Monocromadores

Se dice que la luz de una sola longitud de onda (o color) es *monocromática*. Rejillas de difracción y prismas son los recursos más comunes para dispersar la luz en las longitudes de onda que la componen.

Rejillas de Difracción

En la Fig. 20-13 se presenta el esquema de un monocromador de rejilla típico. La radiación *policromática* que pasa por la ranura de entrada se colima con un haz de rayos paralelos mediante un espejo cóncavo. Estos rayos inciden sobre una **rejilla** o gratícula, donde las diferentes longitudes de onda son *difractadas* en diferentes ángulos. La luz llega a un segundo espejo cóncavo, el cual enfoca cada longitud de onda en diferentes puntos sobre el plano focal. La orientación de la rejilla sólo dirige una banda estrecha de longitudes de onda hacia la ranura de salida

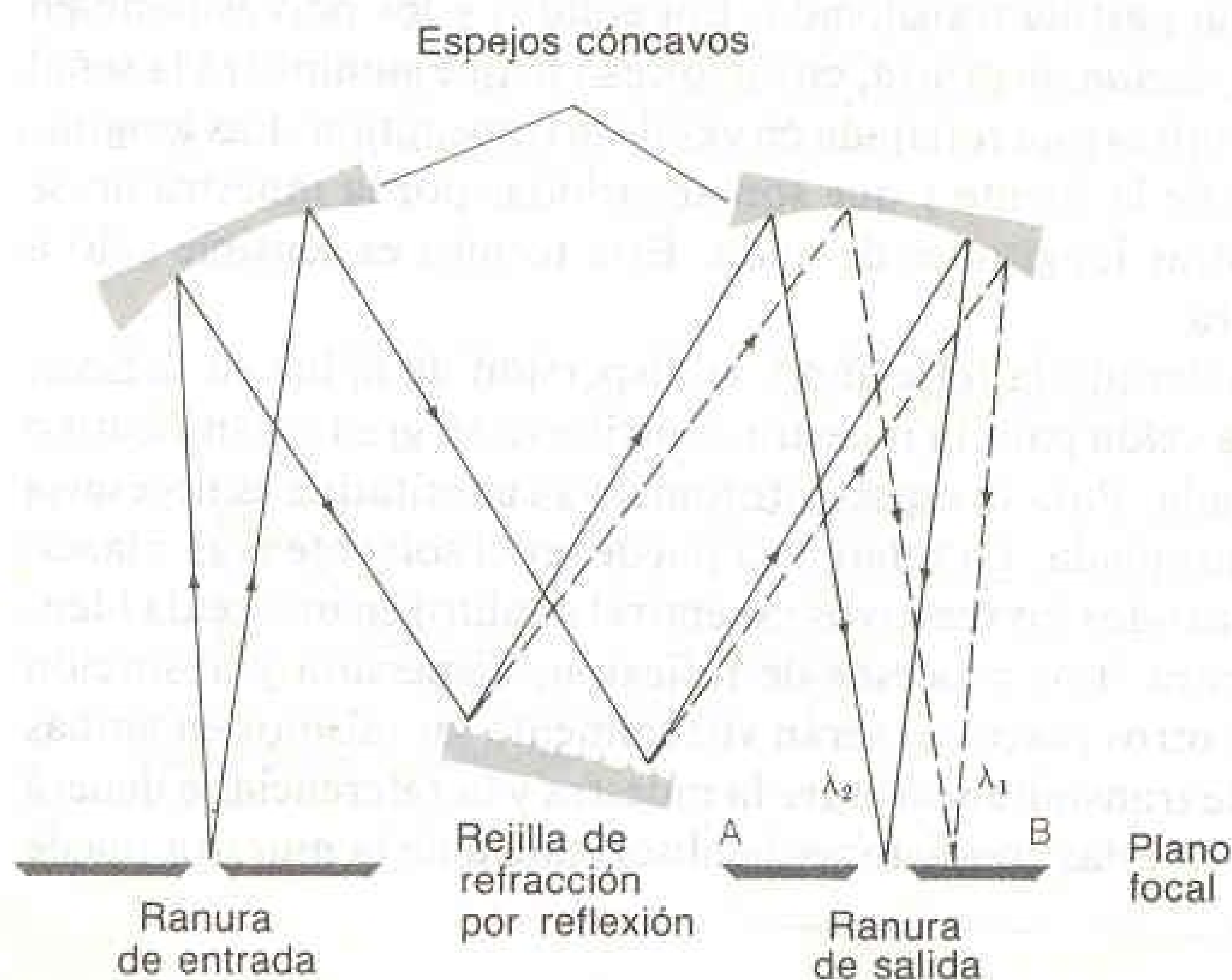


Figura 20-13
Diagrama de un monocromador de rejilla con el montaje de Czerney-Turner.

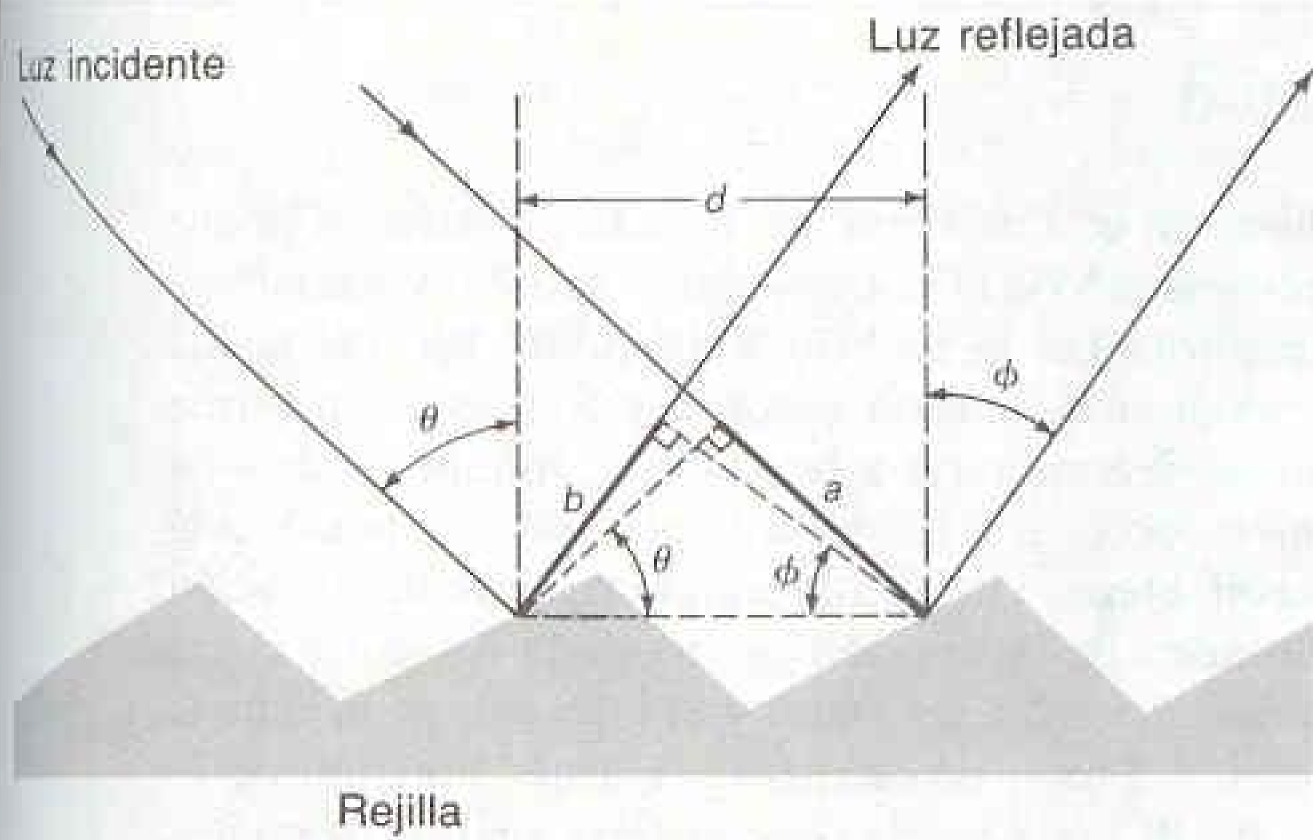


Figura 20-14
Diagrama que ilustra el principio de una rejilla de difracción por reflexión.

del monocromador. Haciendo girar la rejilla se permite el paso de diferentes longitudes de onda a través de la ranura de salida.

El principio de la rejilla de **difracción** se ilustra en la Fig. 20-14. La rejilla está surcada por una serie de estrías paralelas muy próximas entre sí. La rejilla se recubre con aluminio para hacerla reflectora. Sobre el aluminio se pone una película muy delgada de sílice, SiO_2, para evitar el deslustre de la superficie metálica (por oxidación), lo cual reduciría su reflectividad. Cuando la luz es reflejada por la rejilla, cada estría se comporta como una fuente de radiación. Si los rayos de luz adyacentes están en fase, se refuerzan unos a otros. Cuando no están en fase, se cancelan parcial o totalmente (Fig. 20-15).

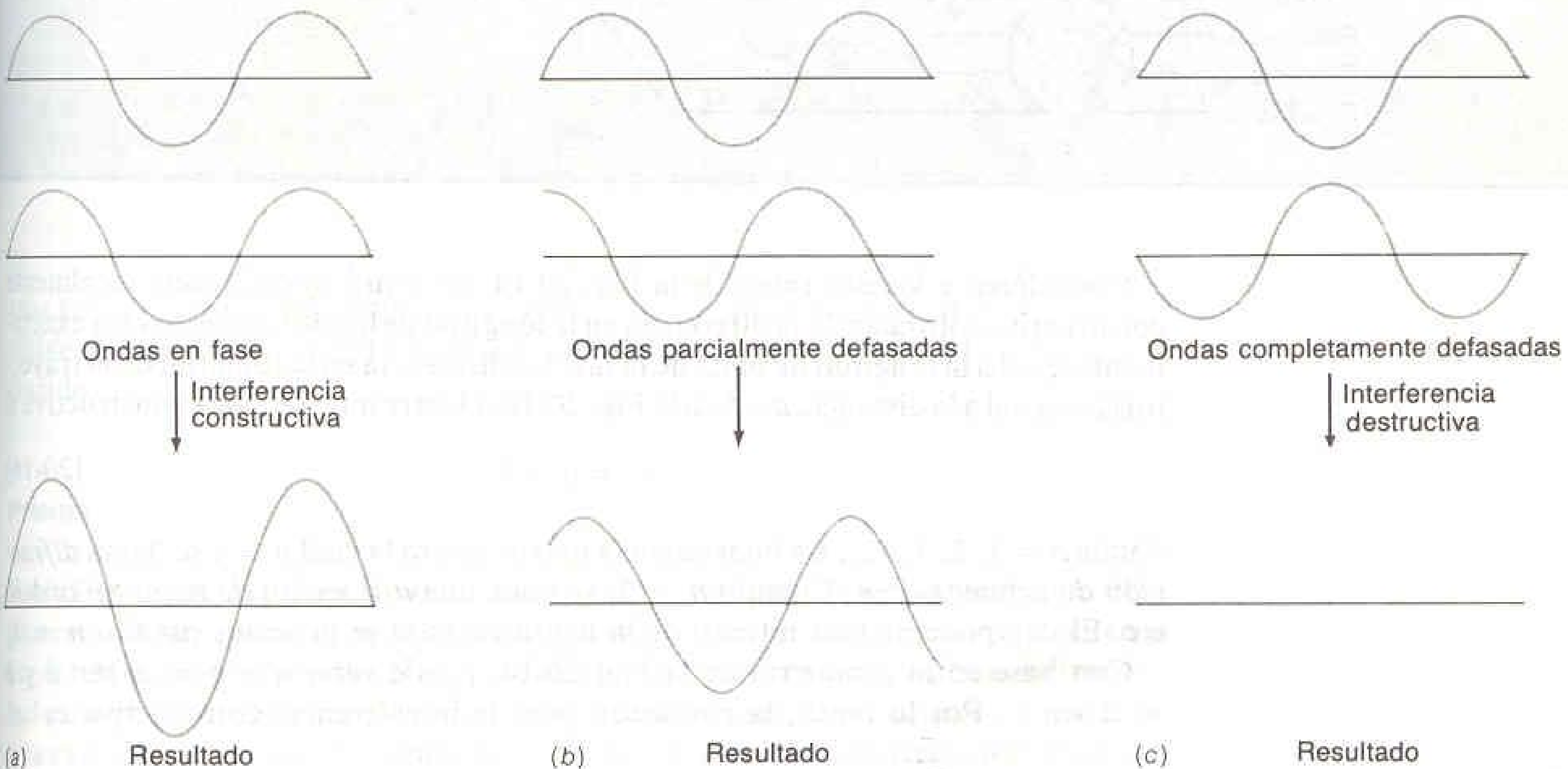
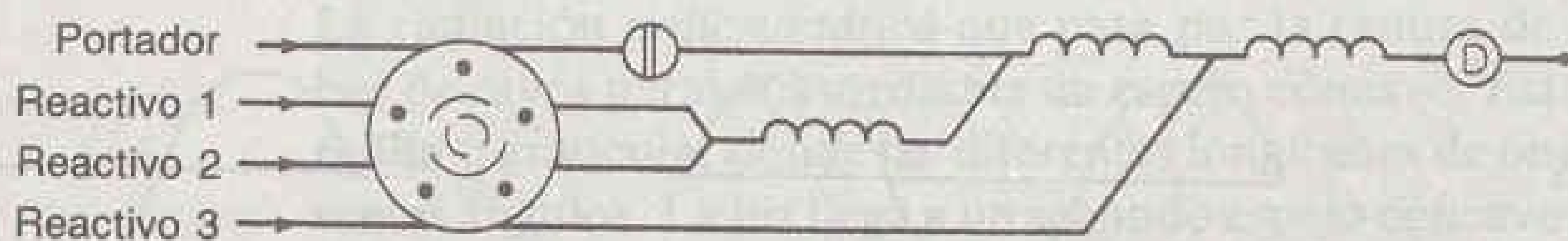


Figura 20-15
Interferencia de ondas adyacentes que están defasadas (*a*) 0°, (*b*) 90° y (*c*) 180°.

Recuadro 20-1 ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO

En el **análisis por inyección en flujo** una muestra se inyecta en una corriente del líquido portador, a la que pueden agregarse diversos reactivos. Después de un tiempo adecuado la muestra —que ya habrá reaccionado— llega a un detector, que suele ser una celda espectrofotométrica por la cual fluye el líquido. En el esquema que sigue, una corriente portadora de solvente (por lo común una solución acuosa) es bombeada en forma continua a través del inyector de muestra, en el que pueden incorporarse a la corriente volúmenes de 40 a 200 μL de muestra. Una corriente de reactivo se combina entonces con la corriente portadora, y la solución resultante pasa por un serpentín para que el reactivo y la muestra tengan tiempo de reaccionar. La concentración de analito en la muestra se determina midiendo la absorbancia de la solución en una celda detectora como la de la Fig. 23-12. Los valores típicos de gasto total son de 0.5 a 2.5 mL/min, y el diámetro de la tubería inerte de teflón con que se construye el sistema es de unos 0.5 mm. Los serpentines tienen longitud de 10 a 200 cm para que el tiempo de reacción sea el adecuado. En 20 a 60 s pueden completarse análisis repetidos.

El siguiente esquema da una idea de las variaciones posibles con el análisis por inyección en flujo. En este ejemplo, los reactivos 1 y 2 se mezclan y se agregan a la muestra en el portador antes de agregar el reactivo 3. El equipo comercial permite ensamblar fácilmente distintas trayectorias de flujo. Las corrientes pueden hacerse pasar por columnas de reactivos, intercambiadores de iones, tubos de diálisis, difusores de gas y extractores de solventes. Los detectores pueden medir absorbancia, fluorescencia o luminiscencia, o bien utilizar potenciometría o amperometría.



Considérense los dos rayos de la Fig. 20-14. Ocurrirá interferencia totalmente constructiva sólo cuando la diferencia en la longitud de los dos trayectos sea exactamente igual a la longitud de onda de la luz. La diferencia en la longitud de la trayectoria es igual a la distancia $a - b$ en la Fig. 20-14. Ocurre interferencia constructiva si

$$n\lambda = a - b \tag{20-16}$$

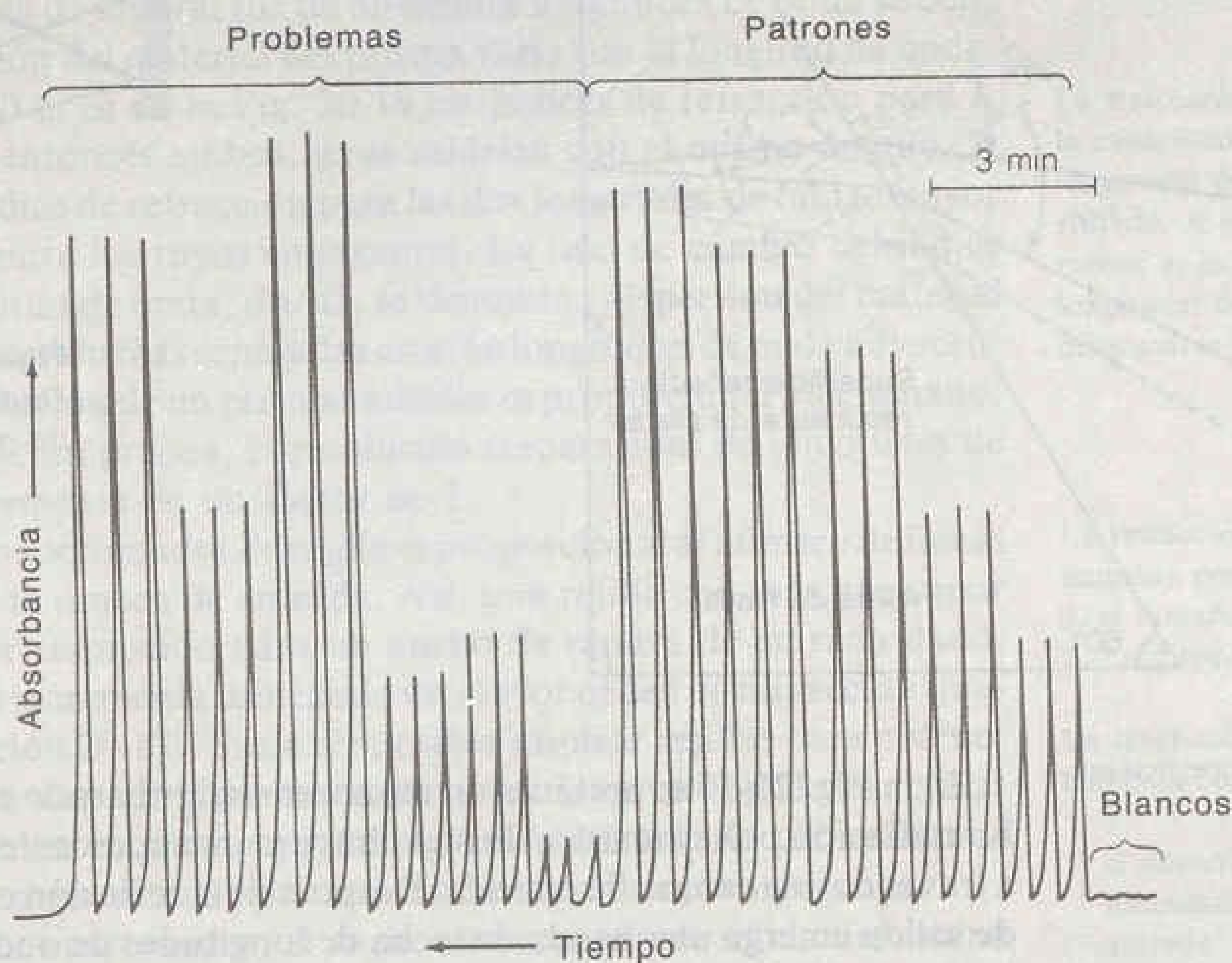
donde $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ La interferencia máxima para la cual $n = 1$ se llama *difracción de primer orden*. Cuando $n = 2$, se tiene una *difracción de segundo orden*, etc. El componente más intenso de la luz difractada se presenta cuando $n = 1$.

Con base en la geometría de la Fig. 20-14, puede verse que $a = d$ sen θ y $b = d$ sen ϕ. Por lo tanto, la condición para la interferencia constructiva es

$$n\lambda = d(\text{sen } \theta - \text{sen } \phi) \tag{20-17}$$

Para cada ángulo θ hay una serie de ángulos ϕ a los que una longitud de onda dada producirá una interferencia constructiva máxima. Muchos espectrofotóme-

Una característica clave de la inyección en flujo es la posibilidad de realizar análisis rápidos y repetidos. La gráfica que sigue es un ejemplo en el que se analizaron por triplicado patrones y muestras para medir el contenido de etanol de bebidas alcohólicas. En este método se emplea una reacción enzimática que da por resultado la formación de color. El análisis por inyección en flujo se utiliza ampliamente en aplicaciones médicas y farmacéuticas, hidrología y control de procesos industriales.



Análisis por flujo continuo de etanol en bebidas alcohólicas. La ordenada (tiempo) aumenta hacia la izquierda. De P. J. Worsfold, *Chem. Brit.*, 24, 1215 (1988).

tros con alto grado de complejidad contienen dos monocromadores en serie (un *doble monocromador*) para producir radiación con ancho de banda aún más reducido.

Prismas

En la Fig. 20-16 se presenta un *prisma de Littrow* de cloruro de sodio, el cual tiene plateada la superficie interna posterior. Este tipo de prisma ahorra espacio en el espectrofotómetro, porque el rayo incidente y el reflejado están ambos en el mismo lado del prisma. El cloruro de sodio es útil para trabajar con radiación infrarroja, que es absorbida por otros materiales comunes de prismas, como el vidrio. El cloruro de sodio es transparente para la radiación electromagnética con longitud de onda aproximada desde 0.2 (ultravioleta) hasta 15 μm (infrarroja). Por desgracia, el NaCl es soluble en agua, y se le debe proteger de la humedad atmosférica para que conserve su calidad óptica.

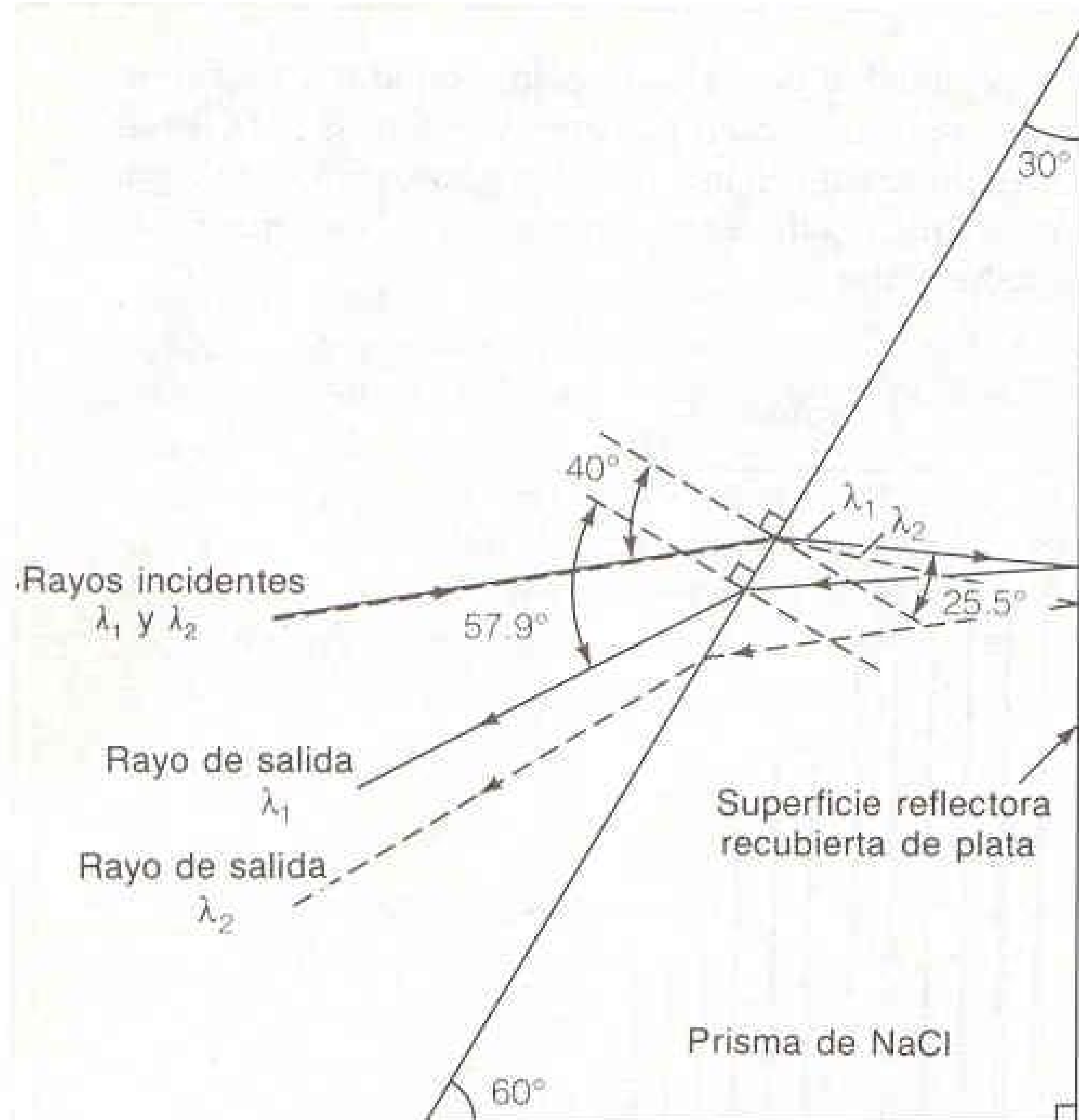


Figura 20-16
Prisma de Littrow con superficie posterior plateada.

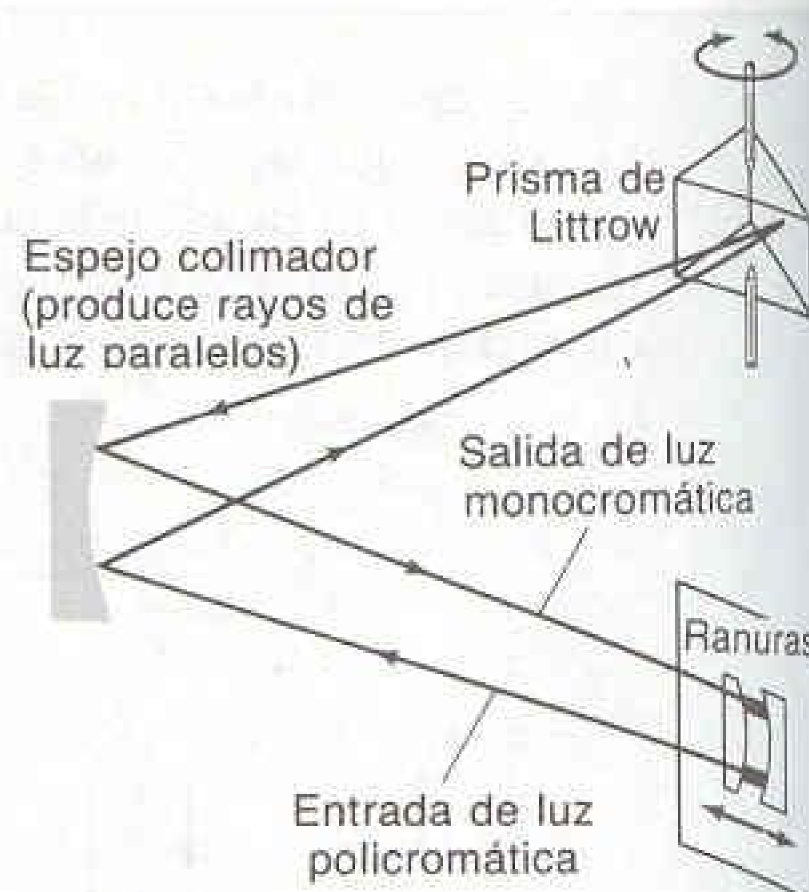


Figura 20-17
Diseño de un monocromador basado en el prisma de Littrow.

En la Fig. 20-17 se presenta un monocromador basado en un prisma de Littrow. La radiación policromática de una lámpara incandescente pasa al monocromador a través de una ranura de entrada. Después de la reflexión en el prisma, de la ranura de salida emerge una banda estrecha de longitudes de onda. Dicha banda se elige haciendo girar el prisma.

Para ver cómo se realiza esta selección consideremos el comportamiento de dos rayos de luz coincidentes con longitudes de onda λ_1 y λ_2 (Fig. 20-16). El rayo 1 se trazó de modo que representara exactamente $\lambda_1 = 10.0\ \mu m$, para lo cual el índice de refracción del prisma de NaCl es $n_{NaCl} = 1.494\ 73$. El ángulo de incidencia se fija arbitrariamente en 40°. El primer ángulo de refracción puede calcularse a partir de la ley de Snell (ecuación 20-6):

$$n_{aire} \operatorname{sen} \theta_{aire} = n_{NaCl} \operatorname{sen} \theta_{NaCl} \tag{20-18}$$

donde n_{aire} es el índice de refracción del aire (= 1.000 26 para la radiación infrarroja), θ_{aire} es el ángulo de incidencia (40°) y θ_{NaCl} es el ángulo de refracción. El ángulo de refracción calculado a partir de la ecuación 20-18 es 25.476 9°. En la superficie del espejo el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. Cuando el rayo emerge por el frente del prisma, se refracta de nuevo conforme a la ecuación 20-18. El rayo que entró en el prisma a un ángulo de 40° sale a un ángulo de 57.876 2°.

Ahora consideremos la longitud de onda $\lambda_2 = 9.9\ \mu m$. Con fines ilustrativos, en la Fig. 20-16 se ha exagerado mucho la desviación del rayo λ_2 respecto al rayo λ_1. A una longitud de onda de 9.9 μm, n_{NaCl} permanece sin cambio en 1.000 26. Empleando la ecuación 20-18 se halla que un ángulo de incidencia de 40° da por resultado un ángulo de refracción de 25.465 1°. Este rayo se refleja entonces en el espejo y se refracta en la superficie del frente una vez más, por donde sale a un ángulo de 57.943 3°. La diferencia en el ángulo de salida de las dos longitudes de onda es 57.943 3 − 57.876 2 = 0.067 1°. Si la ranura de salida se ajusta para separar rayos que difieran en 0.067 1°, es posible resolver entre estas dos longitudes

de onda. En la práctica, los espectrofotómetros de infrarrojo suelen poder resolver longitudes de onda unas 2 a 100 veces más próximas entre sí que λ_1 y λ_2 de este ejemplo.

Resolución y Dispersión en Prismas y Rejillas

La capacidad de un prisma de separar luz de diferentes longitudes de onda se debe a que el índice de refracción del material del prisma varía con la longitud de onda, como se vio en la Fig. 20-2. Si en la Fig. 20-16 los índices de refracción para λ_1 y λ_2 fueran los mismos, entonces ambos rayos saldrían con el mismo ángulo. A mayor diferencia en el índice de refracción para las dos longitudes de onda, mayor diferencia en el ángulo entre los rayos emergentes. La tasa de cambio del índice de refracción con la longitud de onda, $dn/d\lambda$, se denomina **dispersión** del material del prisma. A mayor dispersión más separadas estarán longitudes de onda adyacentes. La capacidad de **resolución** de un prisma también es proporcional a su tamaño. Si se duplica el espesor de un prisma, la resolución (separación) de longitudes de onda adyacentes se incrementa en un factor de 2.

La *Resolución* es una medida de la capacidad de separar dos longitudes de onda muy próximas entre sí. A mayor resolución menor es la diferencia entre dos longitudes de onda que pueden distinguirse una de otra.

La resolución de un monocromador de rejilla es proporcional al número de líneas de rejilla radiadas desde la ranura de entrada. Así, una rejilla con más líneas por centímetro tendrá mayor resolución para un ancho de ranura de entrada dado. La resolución también se incrementa utilizando un mayor orden de difracción (mayor valor de n en la ecuación 20-17). Suele ser posible emplear rejillas para obtener mayor resolución que con un prisma del mismo tamaño. Otra ventaja de las rejillas de difracción es que pueden emplearse para longitudes de onda de ultravioleta e infrarrojo, las cuales son absorbidas por muchos materiales para prismas.

La resolución de un prisma aumenta con
1. el tamaño del prisma
2. La dispersión ($dn/d\lambda$)

La resolución de una rejilla aumenta con

1. el número de líneas de rejilla iluminadas por la ranura de entrada
2. el orden de difracción (mayor valor de n en la ecuación 20-16)

En cualquier tipo de monocromador, el ancho de la ranura de salida determina el intervalo de longitudes de onda que pasará hacia la muestra. Cuanto más angosta sea la ranura, tanto menor será el ancho de banda que emerge del monocromador. Se requiere una ranura angosta para resolver picos muy próximos entre sí. Sin embargo, a menor ancho de la ranura menos luz pasa por la muestra, y menor es la señal medida por el detector. De esta manera, se gana resolución a expensas de un incremento en el ruido. Para el análisis cuantitativo en caso de picos anchos, es mejor utilizar un gran ancho de banda (ranuras anchas en el monocromador), de manera que se tenga una señal más intensa por medir. Empero, el ancho de banda debe seguir siendo significativamente menor que el ancho del pico de absorción que se mide.

En la Fig. 20-18 se muestra una importante diferencia entre la dispersión producida por prismas y por rejillas. Un monocromador de rejilla correctamente diseñado proporciona una variación lineal de la longitud de onda con la distancia a lo largo

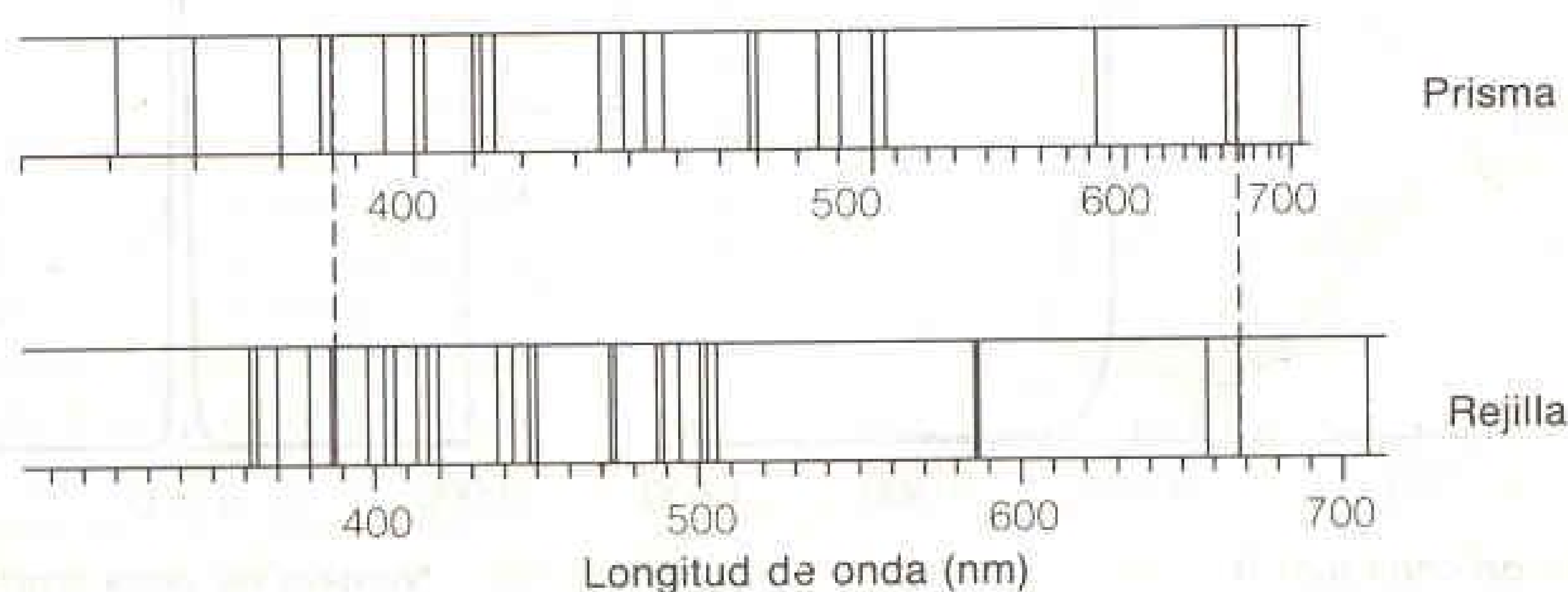


Figura 20-18
Comparación de espectros del helio producidos con monocromadores de prisma y de rejilla. Cada línea representa la emisión a esa longitud de onda por los átomos de He. Obsérvese que la escala de longitud de onda es lineal para la rejilla y no lineal para el prisma.

del plano focal de la ranura de salida. Esto es, cuando dicha ranura se desplaza a la izquierda o a la derecha en la Fig. 20-13, la longitud de onda varía linealmente. Si la ranura se mueve 2 cm, la longitud de onda se modifica el doble del valor correspondiente a 1 cm. Un monocromador de prisma produce una dispersión no lineal, dado que la variación del índice de refracción con la longitud de onda es no lineal (Fig. 20-2). De este modo, un espectro producido por un prisma tiene escala de longitudes de onda no lineal, mientras que el espectro que se obtiene con un instrumento de rejilla es lineal en dicha escala.

Filtros

Los filtros permiten el paso de ciertas bandas de longitud de onda.

A menudo es necesario filtrar (eliminar) ciertos anchos de banda de una señal. Por ejemplo, el monocromador de rejilla de la Fig. 20-13 dirige a la ranura de salida la difracción de primer orden de una estrecha banda de longitudes de onda. (Con "primer orden" se hace referencia a la difracción para la cual $n = 1$ en la ecuación 20-17.) Sea λ_1 la longitud de onda cuya difracción de primer orden alcanza la ranura de salida. Inspeccionando la ecuación 20-17 se deduce que si $n = 2$, la longitud de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ también llega a la ranura de salida (porque produce interferencia constructiva al mismo ángulo que λ_1). Para λ_3, la longitud de onda $1/3\lambda_1$ también alcanza la ranura. Una forma de seleccionar sólo λ_1 consiste en colocar en el haz un **filtro pasabanda** de amplio intervalo, de modo que sólo pase por él cierto intervalo de longitudes de onda centrado en λ_1. Las longitudes de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ y $1/3\lambda_1$, muy distintas de λ_1, serán bloqueadas por el filtro. Para cubrir un amplio intervalo de longitudes de onda puede ser necesario utilizar varios filtros, y cambiarlos a medida que cambia la región de longitud de onda deseada.

La forma más sencilla de filtro es simplemente un vidrio coloreado, en el cual la especie colorante absorbe una amplia porción del espectro y transmite otras porciones. En la Tabla 19-1 se muestra la relación entre colores absorbidos y transmitidos. Para un control mucho más fino del comportamiento filtrante, se construyen *filtros de interferencia* especialmente diseñados a fin de permitir el paso de luz en la región de interés y reflejar otras longitudes de onda. En la Fig. 20-19 se presen-

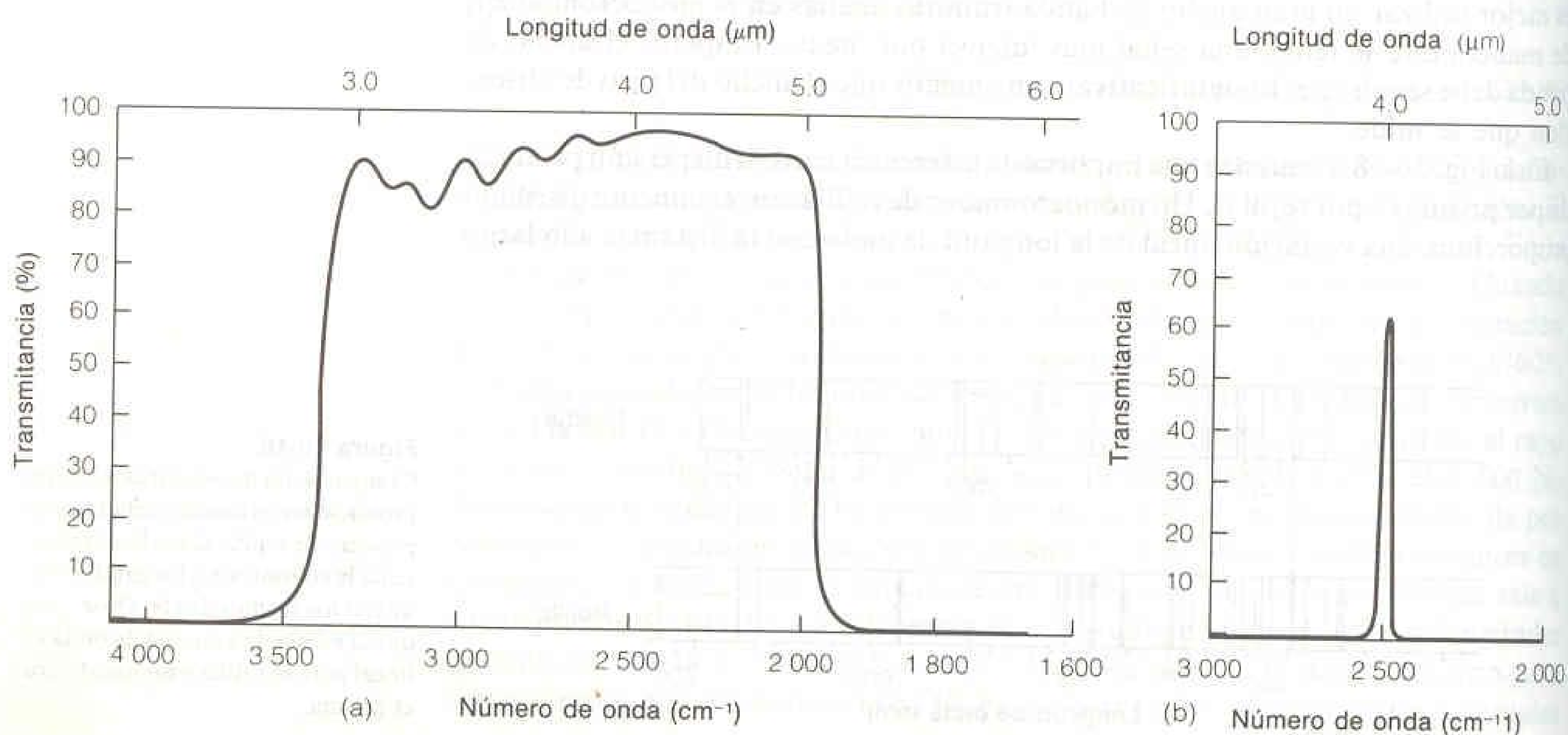


Figura 20-19
Espectros de transmisión de filtros de interferencia para infrarrojo. (a) El filtro pasabanda de intervalo amplio tiene ~90% de transmisión en el intervalo de 3 a 5 μm de longitud de onda, pero < 0.01% de transmitancia fuera de este intervalo. (b) El filtro pasabanda de intervalo estrecho tiene anchura de transmisión de 0.1 μm centrada en 4 μm. [Cortesía de Barr Associates, Inc.]

tan ejemplos de filtros diseñados para permitir el paso de bandas ancha y estrecha de longitudes de onda. El comportamiento de estos dispositivos se debe a la interferencia constructiva y destructiva de las ondas de luz dentro del filtro.

Detectores

La respuesta del detector es función de la longitud de onda de la luz incidente.

La propiedad general de los detectores espectrofotométricos es su capacidad de producir una señal eléctrica cuando son bombardeados por fotones. Como se observa en la Fig. 20-20, la respuesta de la mayoría de estos detectores depende de la longitud de onda de los fotones incidentes. Por ejemplo, con un flujo de energía dado (W/m^2), el fotomultiplicador S-20 produce una corriente aproximadamente cuatro veces mayor para una luz de 420 nm que para otra de 300 nm. A menos de 280 nm y a más de 800 nm, la respuesta es esencialmente cero. Cuando se utiliza un espectrofotómetro de haz simple, como el Spectronic 20 (Fig. 19-10), el control de 100% de transmitancia debe reajustarse cada vez que se modifica la longitud de onda, debido a que la respuesta del detector cambia con la longitud de onda. Esto ajusta el espectrofotómetro a la máxima salida del detector que puede obtenerse a cada longitud de onda. Las lecturas posteriores se escalan a la lectura de 100%.

Tubo Fotomultiplicador

Un **fototubo** emite electrones desde una superficie fotosensible cargada negativamente cuando se le bombardea con radiación visible o ultravioleta. Los electrones fluyen por el vacío hacia un colector con carga positiva cuya corriente es esencialmente proporcional a la intensidad de la radiación.

El ojo humano es mejor amplificador que un fotomultiplicador. Véase el Recuadro 20-2.

Un dispositivo de mayor complejidad y más sensible es el **tubo fotomultiplicador** (o simplemente fotomultiplicador) (Fig. 20-21). En este dispositivo, los electrones emitidos por una superficie fotosensible inciden en una segunda superficie, llamada *dínodo*, la cual se mantiene positiva con respecto al emisor fotosensible. Los electrones provenientes del emisor son por lo tanto acelerados, y chocan contra el dínodo con energía cinética mayor que la original. Estos electrones energéticos provocan que el dínodo emita más electrones que los que inciden contra él. Dichos nuevos electrones se aceleran hacia un segundo dínodo, el cual es más positivo que el primero. Al incidir contra el segundo dínodo, aún más electrones son expulsados y acelerados hacia un tercer dínodo. Este proceso se repite varias veces, con el resultado de que cada fotón que llega a la primera superficie proporciona más de 10^6 elec-

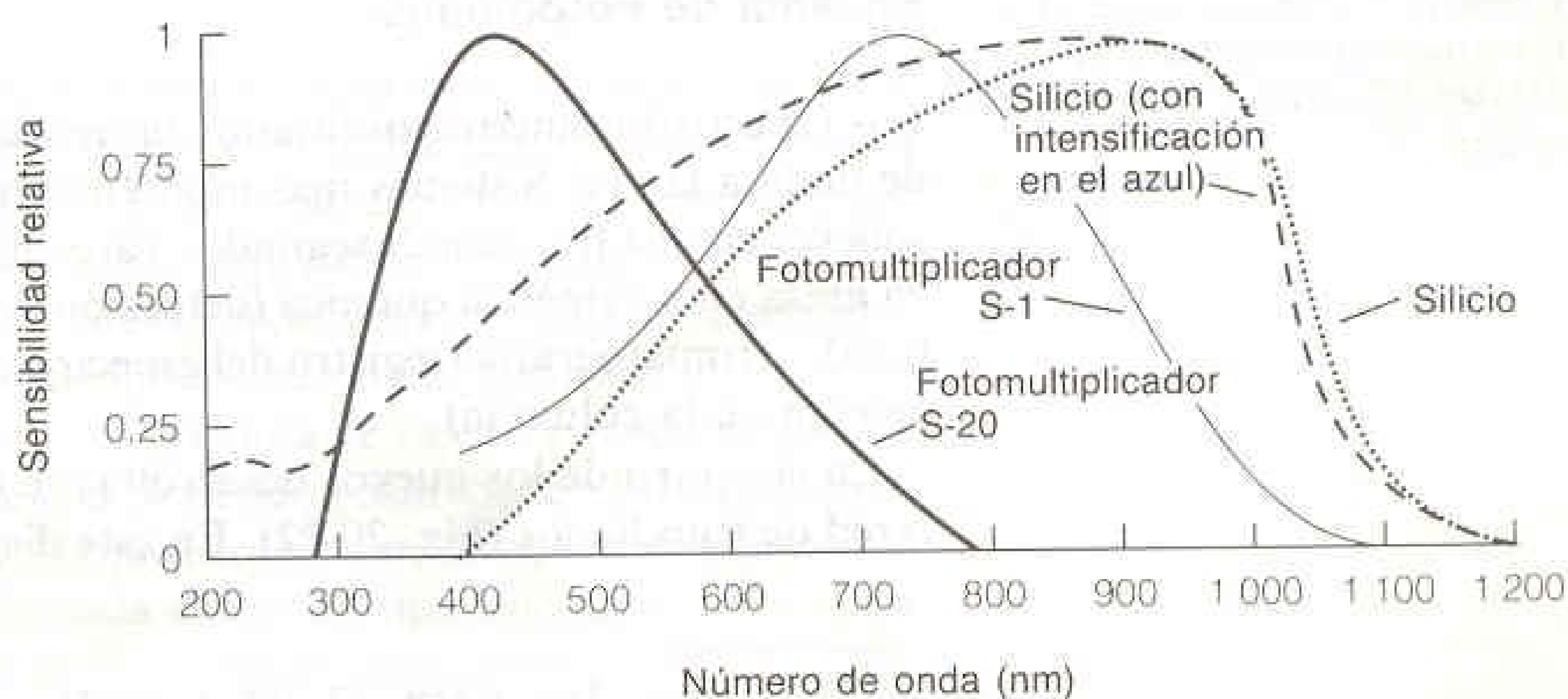


Figura 20-20 Respuesta de algunos detectores. A mayor sensibilidad, mayor salida (de corriente o potencial) del detector para una potencia incidente dada (watts por unidad de área) de fotones. Cada curva está normalizada a un valor máximo de 1. [Cortesia de Barr Asociates, Inc.]

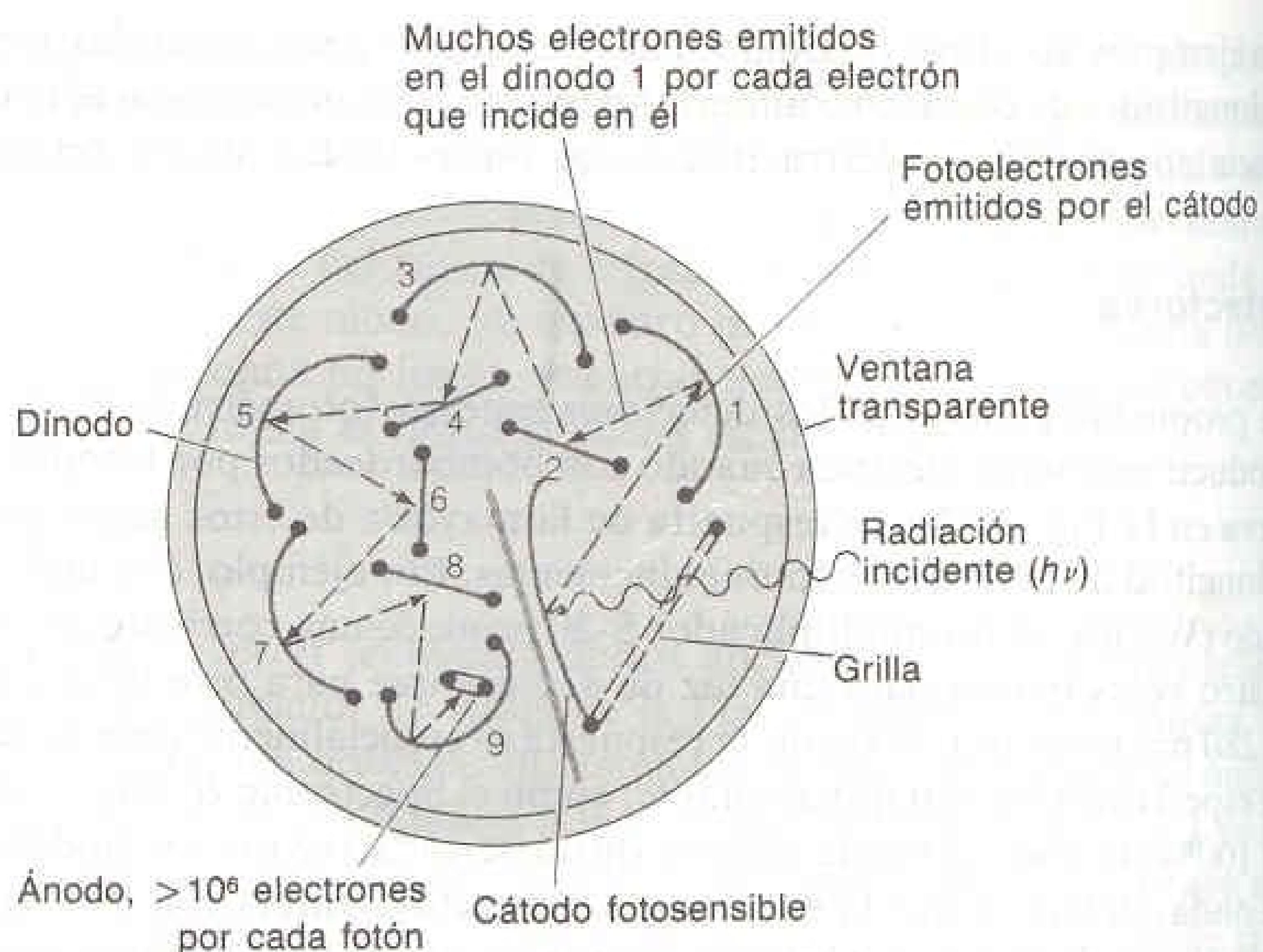
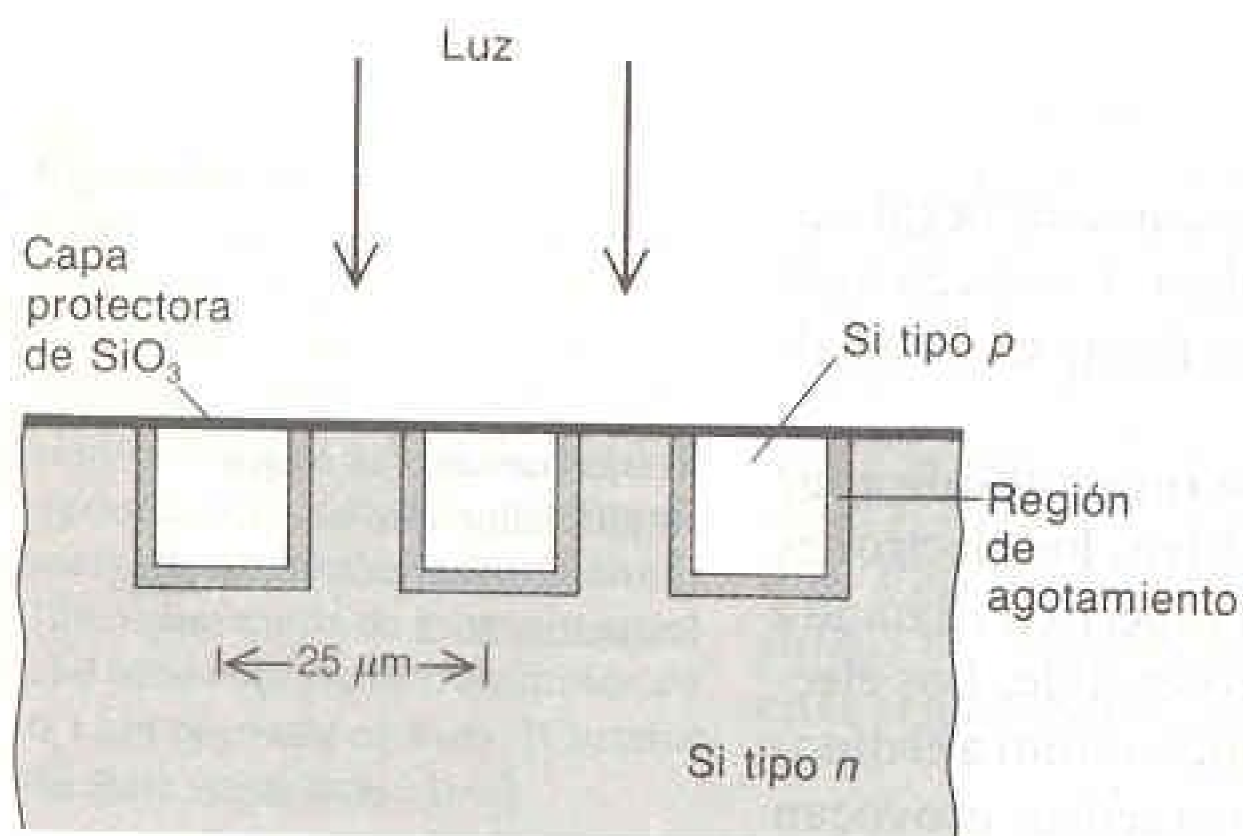


Figura 20-21
Diagrama de un tubo fotomultiplicador con nueve dínodos. La señal es amplificada en cada uno de ellos. El potencial de cada dínodo es unos 90 volts más positivo que el potencial del dínodo anterior.



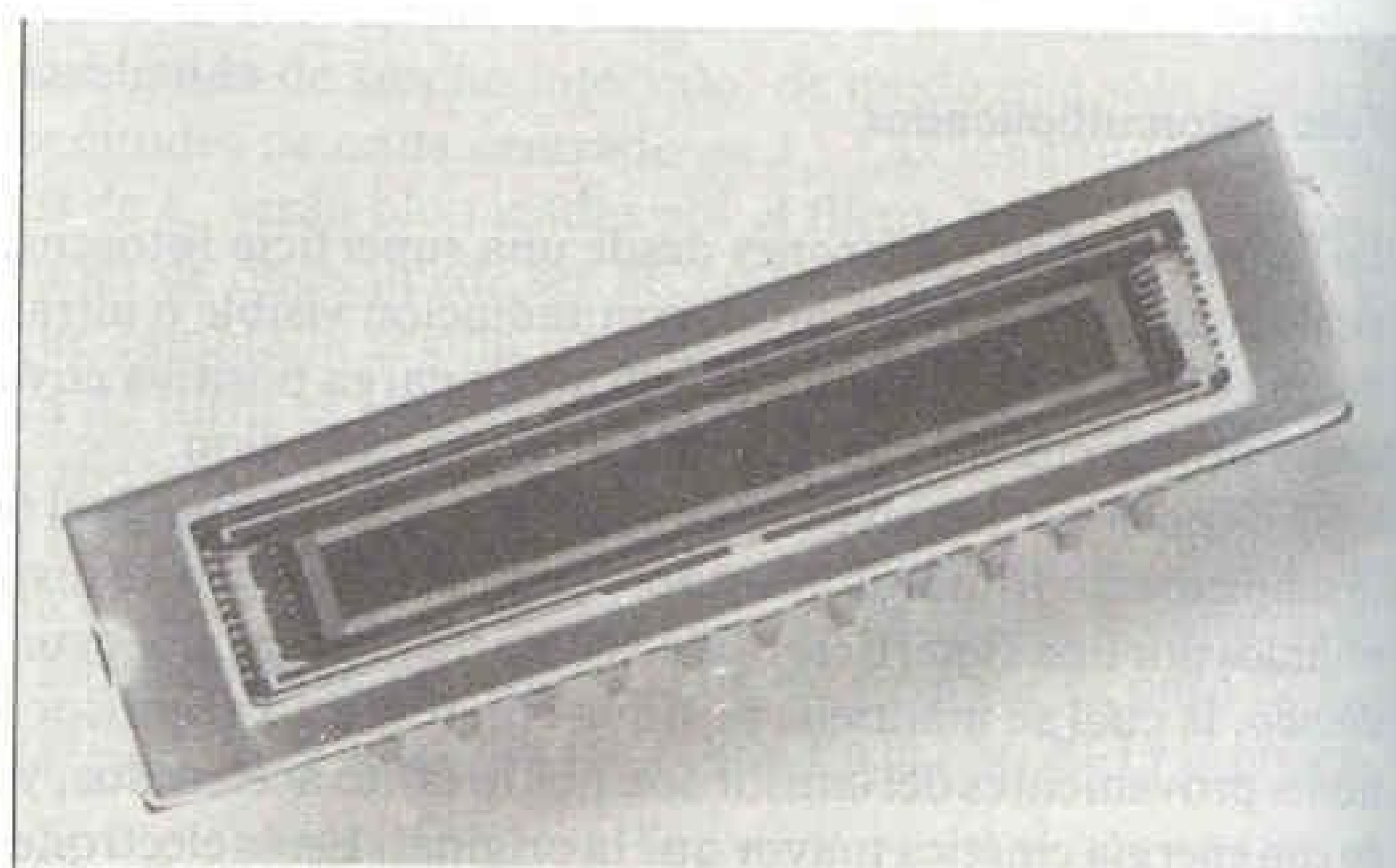


Figura 20-22
(*a*) Vista en corte transversal de un sistema de fotodiodos. (*b*) Fotografía de un sistema con 1 024 elementos, cada uno con 25 μm de ancho y 2.5 mm de alto. El rectángulo negro central es la región fotosensible. El microcircuito completo tiene 5 cm de largo. [Cortesía de Oriel Corporation.]

trones. De esta manera, intensidades de luz extremadamente bajas pueden convertirse en señales eléctricas medibles.

Sistema de Fotodiodos

Los espectrofotómetros ordinarios barren lentamente un espectro, una longitud de onda a la vez. Sistemas más modernos registran el espectro completo de una sola vez en una fracción de segundo. Tales instrumentos tendrán mayor aplicación en áreas como cinética química (detección de intermediarios a medida que se forman) y cromatografía (registro del espectro completo de un compuesto en cuanto emerge de la columna).

En el centro de los nuevos desarrollos se encuentra el **sistema de fotodiodos**[†] o red de fotodiodos (Fig. 20-22). En este dispositivo, sobre un sustrato de silicio

[†] D. G. Jones, *Anal. Chem.*, **57**, 1057A, (1985).

tipo n se alinean barras de silicio tipo p, de modo que se crea una serie de diodos de unión p-n. Se aplica polarización inversa a cada diodo, con lo que se extraen de la unión electrones y huecos. Existe una región de agotamiento en cada unión, en la cual quedan algunos cuantos electrones y huecos. La unión se comporta como un capacitor, y a cada lado de la región de agotamiento se acumula carga. Al principio de cada ciclo de medición, cada diodo se encuentra completamente cargado.

En la Secc. 15-7 y el Recuadro 17-1 puede consultarse un repaso de los semiconductores.

Cuando en el semiconductor incide luz, se crean electrones y huecos libres los cuales emigran a regiones de carga opuesta y descargan parcialmente el capacitor. A mayor cantidad de luz incidente en cada diodo, menos carga queda al final del ciclo de medición. A mayor tiempo de exposición del sistema a la luz entre lecturas, mayor es la descarga de cada capacitor. El estado de cada capacitor se determina al final del ciclo midiendo la corriente necesaria para recargarlo.

Un sistema de fotodiodos típico tiene curva de respuesta similar a la del silicio con intensificación en el azul (Fig. 20-20).

Figura 20-23
Esquema del diseño de un espectrofotómetro a base de sistema de fotodiodos.

La característica clave del espectrofotómetro con sistema de diodos es que por la muestra se hace pasar *luz blanca* (con todas las longitudes de onda visibles), como se muestra en la Fig. 20-23. La luz penetra después a un **policromador**, el cual la dispersa en las longitudes de onda que la constituyen y las dirige al sistema de diodos. *En cada diodo incide una banda de longitudes de onda distinta*, y la resolución depende de qué tan cerca estén los diodos entre sí y de cuánta dispersión produzca el policromador. El espectro de la Fig. 21-23, en el siguiente capítulo, se produjo con un detector de sistema de diodos.

En tal espectrofotómetro se observa simultáneamente todo el espectro. Un sistema de varios miles de diodos puede leerse en una fracción de segundo. La información procedente de cada elemento detector se digitaliza, y puede almacenarse o manipularse en computadora.

Dispositivo Acoplado a la Carga

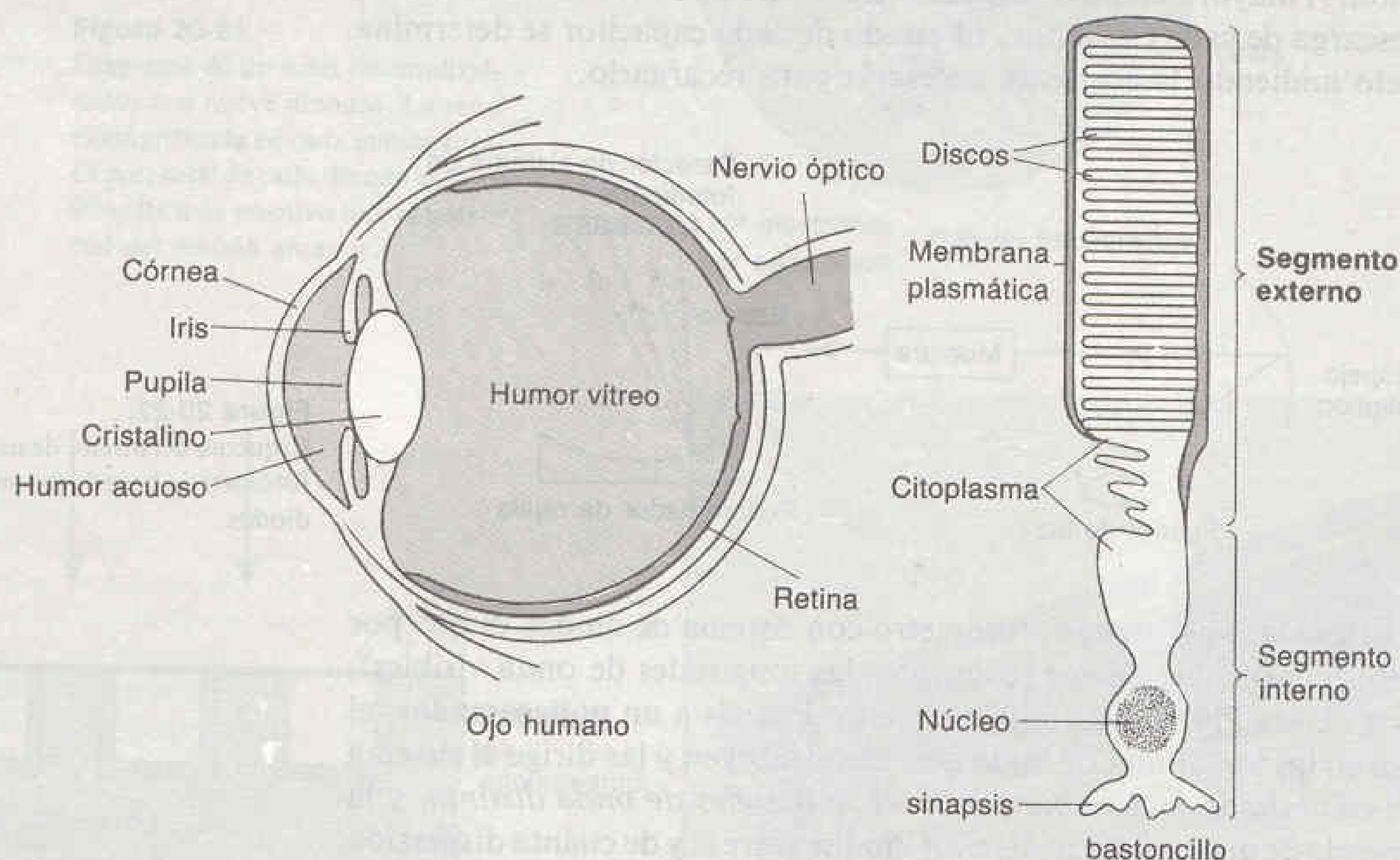
Un **dispositivo acoplado a la carga** es un detector de silicio extremadamente sensible que almacena en un sistema bidimensional carga fotogenerada. Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 20-24a, el sistema se construye a base de Si con impurificación p en un sustrato con impurificación n. Esta estructura de diodo se recubre con una capa aislante de SiO2, sobre la cual se coloca un conjunto de electrodos de Si de conducción. Cuando la región con impurificación p absorbe luz, se introduce un electrón en la banda de conducción y en la banda de valencia queda un hueco. El electrón se fija a la región situada bajo el electrodo positivo, donde se almacena. El hueco emigra hacia el sustrato con impurificación n, donde se combina con un electrón. El pozo de potencial bajo cada electrodo típicamente puede retener hasta 10^5 electrones antes de que éstos se "derramen" hacia elementos contiguos.

En las cámaras de televisión muy sensibles se emplean dispositivos acoplados a la carga para registrar la imagen.

Recuadro 20-2 FOTODETECTORES NATURALES[†]

El ojo humano es un complejo fotodetector cuyo funcionamiento no se comprende todavía del todo, después de décadas de estudio intensivo. Sin embargo, cada año se adquieren nuevos conocimientos sobre este magnífico sistema.

El *cristalino* concentra la luz en la *retina*, la cual tiene células fotosensibles llamadas *bastoncillos* y *conos*. La luz que incide en estas células es convertida en impulsos nerviosos, que son transmitidos al cerebro por el nervio óptico. El ser humano es sensible a un intervalo de intensidad lumínica de siete órdenes de magnitud. Los bastoncillos detectan la luz más tenue, pero no pueden distinguir colores. Los conos funcionan con luz brillante y participan en la visión cromática.



[†] P. S. Zurer, *Chem. Eng. News*, nov. 28, 1983, pág. 24.

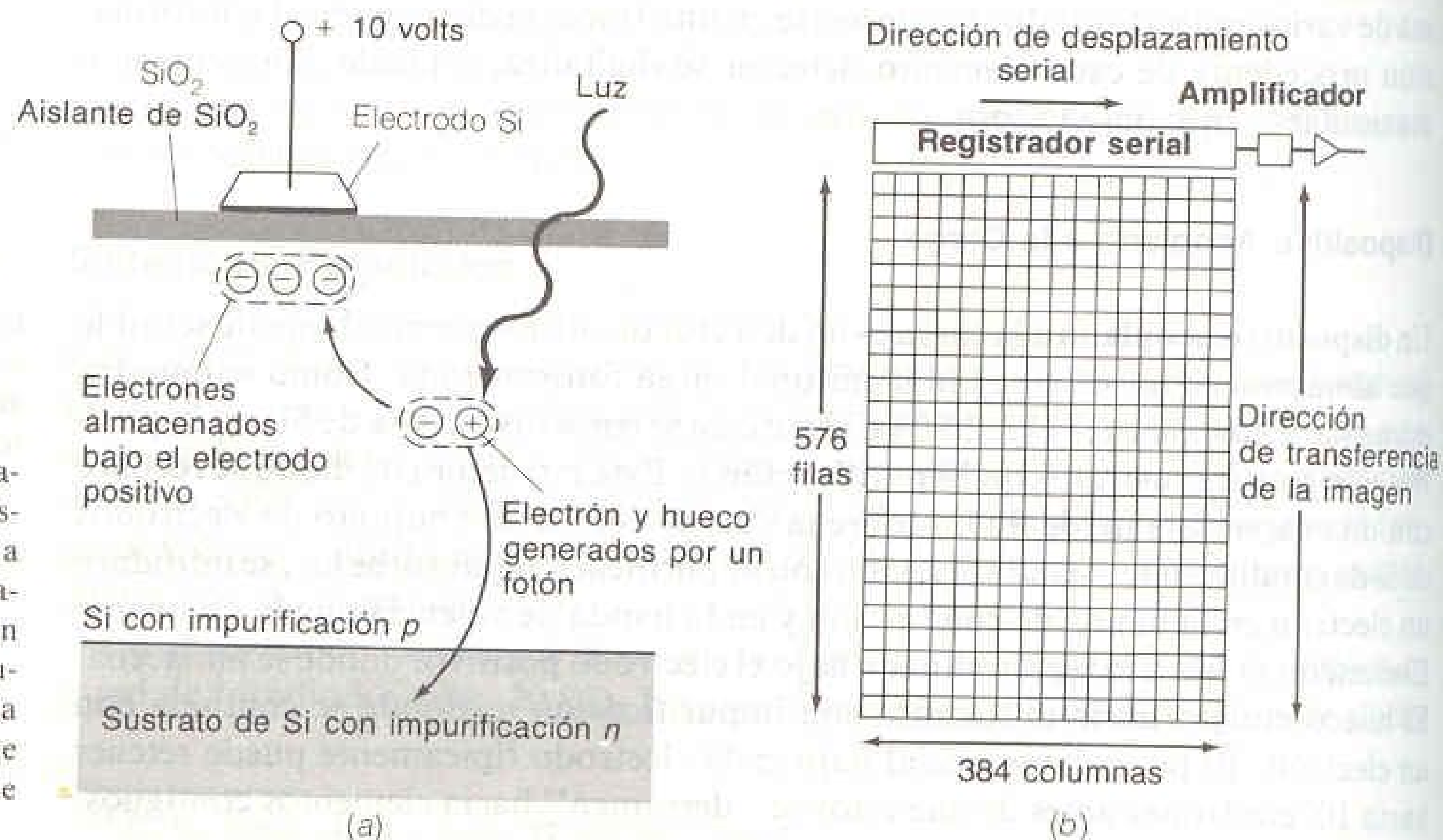
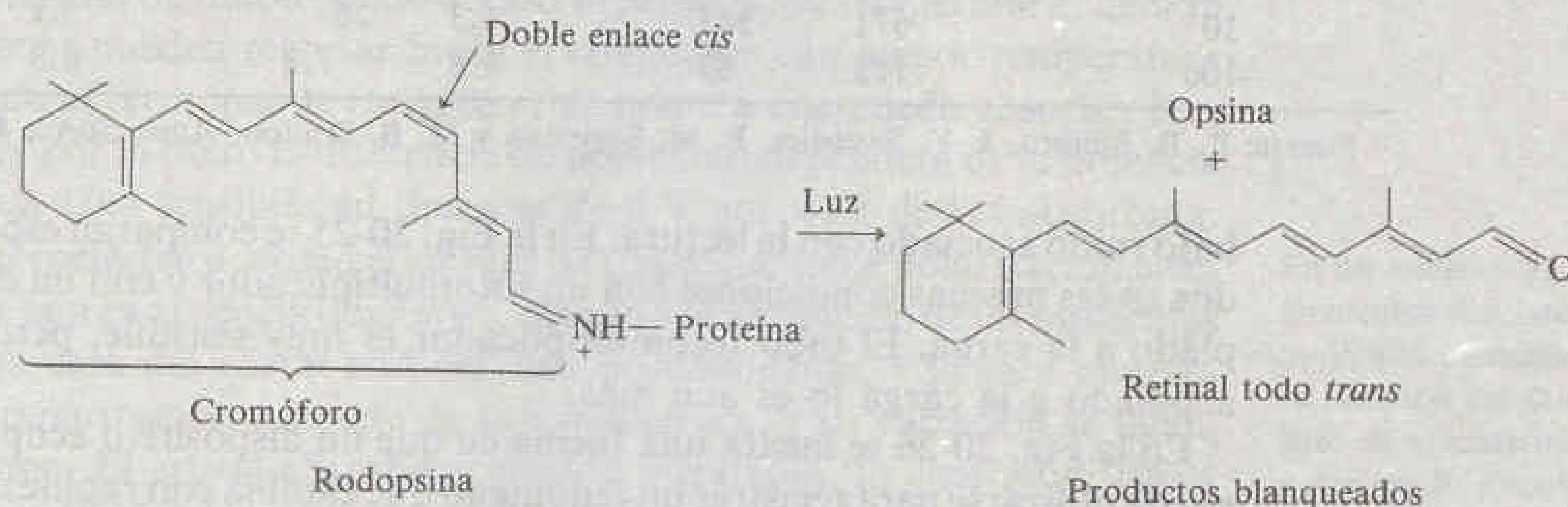


Figura 20-24
Esquema de un dispositivo acoplado a la carga. (a) Vista en corte transversal en la que se aprecia la generación de carga y su almacenamiento en cada pixel. (b) Vista en planta en la que se observa la naturaleza bidimensional de un sistema en particular. Un sistema real tiene el tamaño de una estampilla de correos.

En el esquema del bastoncillo, la pila de aproximadamente 1 000 *discos* contiene la proteína fotosensible llamada *rodopsina*, en la cual el cromóforo 11-*cis*-retinal (derivado de la vitamina A) forma un enlace covalente con la proteína llamada *opsina*. Cuando la rodopsina absorbe luz visible, ocurre una serie de rápidas transformaciones, lo que da por resultado que de la proteína se libere retinal todo *trans*.



En este punto el pigmento se *blanquea* (pierde todo su color), y no puede reaccionar a una mayor cantidad de luz sino hasta que el retinal se isomerice de nuevo a la forma 11-*cis* y se recombine con la proteína.

En el segundo que sigue a la absorción de un fotón, en el nervio óptico se genera una señal eléctrica. En la oscuridad existe un flujo continuo de 10^9 iones Na^+ por segundo desde el exterior del bastoncillo hacia su segmento externo. El Na^+ se desplaza del segmento externo al interno, donde un proceso dependiente de energía que consume trifosfato de adenosina (ATP) y oxígeno bombea los iones de regreso al exterior de la célula. Cuando se absorbe luz y la rodopsina se blanquea, de algún modo se desactivan los canales por los que el Na^+ penetra a la célula, y cambia la corriente eléctrica que recorre la longitud de ésta. Un solo fotón reduce en 3% la corriente iónica, lo cual corresponde a un descenso en la corriente de 3×10^7 iones por segundo. Esta *amplificación es mayor incluso que la de un tubo fotomultiplicador*. La corriente eléctrica vuelve a su valor de oscuridad cuando la proteína y el retinal se recombinan. Queda mucho por hacer antes de que pueda comprenderse del todo el proceso de la transducción de la luz en impulsos nerviosos en el ojo humano.

El dispositivo acoplado a la carga se divide en un sistema bidimensional, como se muestra en la Fig. 20-24b. Después del tiempo de observación deseado, los electrones almacenados en cada *pixel* (de *picture element*, elemento de imagen) de la fila superior se desplazan al registrador serial (en la parte superior) y de ahí, un pixel a la vez, a la posición superior derecha, donde se lee la carga acumulada. Después asciende la siguiente fila y es leída. La secuencia se repite para todo el sistema. La transferencia de cargas almacenadas la realiza un sistema de electrodos considerablemente más complejo que el que se muestra en la Fig. 20-24a. La transferencia de carga de un pixel al siguiente tiene notable eficiencia; la pérdida es de alrededor de cinco de cada millón de electrones.

Electrones de varios pixeles adyacentes pueden combinarse para crear un solo elemento de imagen más grande. Este proceso incrementa la sensibilidad del dispositivo acoplado a la carga a expensas de la resolución.

El dispositivo acoplado a la carga es en extremo sensible. La señal mínima detectable en el caso de la luz visible de la Tabla 20-2 es de 0.2 fotones por segundo por pixel para un tiempo de integración de 100 s. La sensibilidad de estos dispositivos se debe a su elevada *eficiencia cuántica* (electrones generados por fotón incidente), su bajo ruido eléctrico de fondo (electrones libres generados por calor) y el

Tabla 20-2
Mínima señal detectable (fotones/elemento detector) de detectores de ultravioleta y visible

Tiempo de adquisición de la señal (s)	Sistema de fotodiodos		Tubo fotomultiplicador		Dispositivos acoplado a la carga	
	Ultravioleta	Visible	Ultravioleta	Visible	Ultravioleta	Visible
1	6 000	3 300	30	122	31	17
10	671	363	6.3	26	3.1	1.7
100	112	62	1.8	7.3	0.3	0.2

Fuente: R. B. Bilhorn, J. V. Sweedler, P. M. Epperton y M. B. Denton, *Appl. Spec.*, **41**, 1114 (1987).

bajo ruido asociado con la lectura. En la Fig. 20-25 se comparan espectros registrados en las mismas condiciones con un fotomultiplicador y con un dispositivo acoplado a la carga. El tubo fotomultiplicador es muy sensible, pero el dispositivo acoplado a la carga lo es aún más.

En la Fig. 20-26 se ilustra una forma en que un dispositivo acoplado a la carga puede utilizarse para registrar un fenómeno que cambia con rapidez. El policromador de rejilla ilumina una fila (la cual ha sido cubierta) del dispositivo acoplado a la carga. Cada pixel de esa fila registra la intensidad de la luz a una longitud de onda distinta. Después de un tiempo preestablecido, la segunda fila se descubre y se cubre la primera. Entonces la segunda fila registra el siguiente espectro. Cada fila del dispositivo registra un espectro en un tiempo distinto. Cuando concluye el proceso, las filas se leen de manera sucesiva para reconstruir el fenómeno.

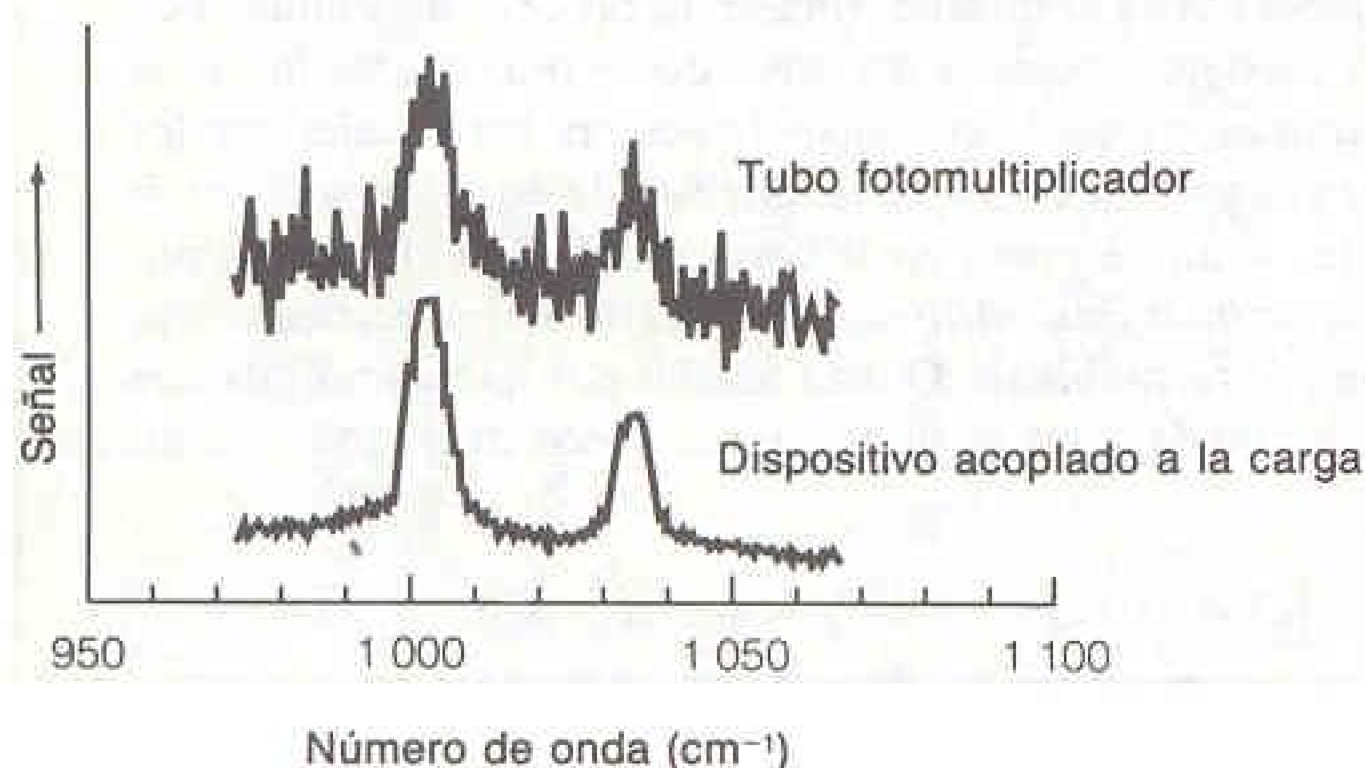


Figura 20-25
Comparación de espectros registrados en cinco minutos empleando un tubo fotomultiplicador o un dispositivo acoplado a la carga. [De P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims y M. B. Denton, *Anal. Chem.*, **60**, 327A (1988).]

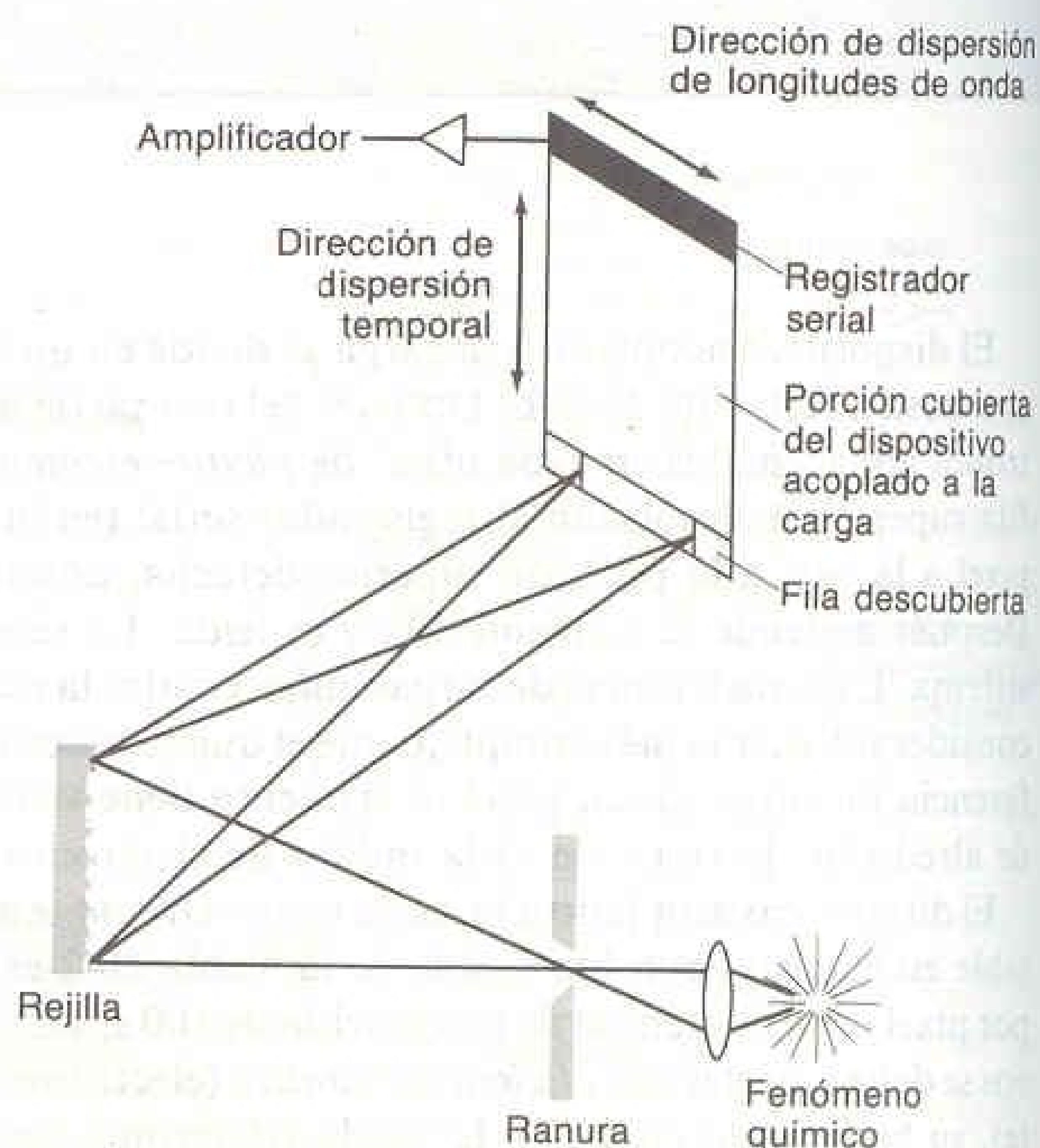


Figura 20-26
Empleo de un dispositivo acoplado a la carga para espectroscopia de resolución en el tiempo. La mascarilla se mueve periódicamente, de modo que cada fila del detector registra un espectro en un momento distinto. [De P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims y M. B. Denton, *Anal. Chem.*, **60**, 327A (1988).]

Detectores de Infrarrojo

Para detectar radiación infrarroja se utilizan varios tipos de dispositivos. Un **termopar** es una unión entre dos conductores eléctricos distintos. Dado que los electrones tienen menor energía libre en un conductor que en el otro, fluyen de uno al otro hasta que la pequeña diferencia de potencial generada impide que continúe el flujo. Este potencial de unión sólido-sólido depende de la temperatura, debido a que los electrones pueden regresar hacia el conductor con menor temperatura y energía. Cuando el termopar se ennegrece, de manera que pueda absorber luz, su temperatura (y por lo tanto la diferencia de potencial) dependerá de la potencia de luz que reciba. Una sensibilidad típica es de 6 V por watt de luz absorbida.

Un **material ferroeléctrico**, como el sulfato de triglicina, tiene polarización eléctrica permanente aun en ausencia de campo, debido a la alineación de las moléculas en el cristal. Una cara del cristal está cargada positivamente, y la cara opuesta es negativa. La polarización depende de la temperatura, y su variación se llama **efecto piroeléctrico**. El cristal absorbe radiación infrarroja, lo cual modifica la temperatura y la polarización eléctrica. La señal en un detector piroeléctrico es el cambio de polarización. En una **celda Golay** se utiliza la dilatación térmica de un gas en una cámara ennegrecida para deformar un espejo flexible. Un rayo de luz se refleja del espejo a la fotocelda. La señal del detector en este dispositivo es el cambio en potencia radiante que alcanza la fotocelda cuando el espejo sufre una deflexión.

En un *material ferroeléctrico*, los momentos dipolares de las moléculas permanecen alineados en ausencia del campo externo. Esto da al material una polarización eléctrica permanente.

El **bolómetro**, que se conoce también como **termistor**, es un dispositivo cuya resistencia eléctrica cambia con la temperatura. Por ejemplo, la resistencia de hojuelas de óxidos de Ni, Co o Mn disminuye aproximadamente en 4% por grado Celsius. En un bolómetro, la temperatura de la hojuela se incrementa cuando ésta absorbe radiación infrarroja, y el cambio en la resistencia es la señal del detector. Estos óxidos son semiconductores cuya conductividad eléctrica se eleva cuando el calor excita los electrones, que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Un **detector fotoconductor** es un semiconductor cuya conductividad eléctrica se incrementa cuando la radiación infrarroja excita directamente a los electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción. Los **detectores fotovoltaicos** contienen uniones semiconductoras *p-n*, entre las cuales normalmente existe un campo eléctrico. La absorción de radiación infrarroja genera más electrones y huecos, los cuales son atraídos hacia los lados opuestos de la unión *p-n*, por lo que cambia la diferencia de potencial a través de la unión. La señal del detector es este cambio de potencial. El telururo de mercurio y cadmio ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, $0 < x < 1$) es un ejemplo de material importante como detector de infrarrojo cuya sensibilidad a diferentes longitudes de onda de la radiación infrarroja depende del coeficiente x, relacionado con la estequiometría del átomo metálico. Los dispositivos fotoconductores y fotovoltaicos a menudo necesitan enfriarse a la temperatura del nitrógeno líquido para reducir el ruido eléctrico de origen térmico.

Semiconductores, bandas de valencia, bandas de conducción, uniones *p-n*, electrones y huecos se consideraron en la Secc.15-7 y en el Recuadro 17-1.

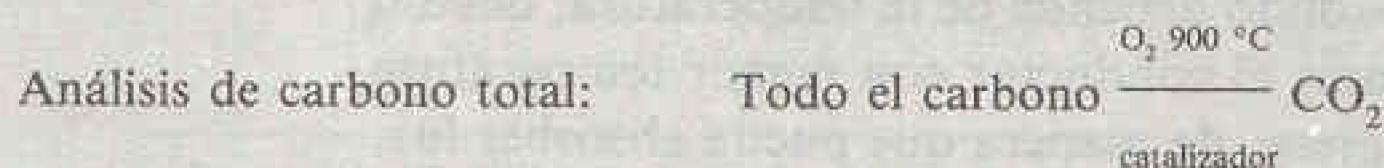
En el Recuadro 20-3 se describen algunos tipos de análisis ambientales, en algunos de los cuales se utiliza la detección de infrarrojo.

20-3 ERRORES EN ESPECTROFOTOMETRÍA

Para un espectrofotómetro dado, el fabricante suele proporcionar algunas especificaciones relativas a los errores instrumentales que pueden esperarse. Los errores adicionales asociados a la preparación de la muestra y a la colocación de la celda incrementarán la incertidumbre en cualquier medición.

Recuadro 20-3 ANÁLISIS DE CARBONO EN EL AMBIENTE Y DEMANDA DE OXÍGENO

A menudo, la emisión de desechos industriales se caracteriza y regula con base en su contenido de carbono o demanda de oxígeno. El *carbono total* (CT) se define como la cantidad de CO_2 que se produce cuando una muestra se oxida por completo a alta temperatura:



$$\text{Análisis de carbono total:} \quad \text{Todo el carbono} \xrightarrow[\text{catalizador}]{O_2\ 900\ °C} CO_2$$

Analizadores comerciales en línea someten a este procedimiento muestras de 20 μL de agua y miden el CO_2 por absorción de infrarrojo.† El análisis completo requiere tres minutos. El carbono total incluye materia orgánica disuelta (llamada *carbono orgánico total*, COT) y carbonato y bicarbonato disueltos (llamados *carbono inorgánico*, CI). Por definición, CT = COT + CI.

Para discriminar entre COT y CI, el pH de una muestra reciente se reduce a menos de 2 para convertir en CO_2 el carbonato y el bicarbonato. Purgando la muestra con N_2 se elimina todo el CI, y entonces puede realizarse el análisis de carbono total antes descrito. Puesto que se ha eliminado el CI, el CO_2 producido en este experimento es sólo COT. El contenido de CI se calcula por diferencia entre los dos experimentos. La medición del COT se utiliza ampliamente para verificar el cumplimiento de las regulaciones sobre emisión de contaminantes.

La *demanda total de oxígeno* (DTO) indica cuánto oxígeno se requiere para la combustión completa de los contaminantes en una emisión de desechos industriales. Un volumen de nitrógeno con cierto contenido conocido de oxígeno se mezcla con la muestra, y se induce la combustión completa como en el análisis de CT. El oxígeno restante en la mezcla que resulta se mide por medio del detector potenciométrico de ZrO_2 del Recuadro 18-4. Esta medición es sensible a los estados de oxidación de las especies en la emisión de desechos. Por ejemplo, la urea consume cinco veces más oxígeno que el ácido fórmico. El método es sensible a especies sin carbono, como amoniaco y sulfuros.

Los contaminantes presentes en el agua pueden oxidarse por reflujo con dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). La cantidad de dicromato consumida en este proceso es una medida de la concentración de contaminantes en el agua. La *demanda química de oxígeno* (DQO) se define como la cantidad de O_2 químicamente equivalente a la de dicromato consumido en este proceso. Puesto que cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$ consume seis moles de electrones (para formar dos moles de Cr^{3+}), y dado que cada mol de O_2 puede consumir cuatro moles de electrones (para formar H_2O), un mol de $Cr_2O_7^{2-}$ equivale a 1.5 moles de O_2 en este cálculo. El análisis de DQO se efectúa por reflujo de agua contaminada durante dos horas con un exceso de dicromato patrón en una solución de ácido sulfúrico que contiene Ag^+ como catalizador. El dicromato que no reaccionó se mide entonces por titulación con Fe^{2+} o por espectrofotometría. Muchos permisos para operación industrial se definen en términos de análisis de DQO de las emisiones residuales.

La *demanda bioquímica de oxígeno* (DBO) mide la cantidad de oxígeno que se requiere para la degradación bioquímica de materia orgánica por microorganismos. La DBO también incluye el oxígeno requerido por especies tales como sulfuro y Fe^{2+} que pueden estar presentes en el agua. Se agregan inhibidores específicos para impedir la oxidación de especies nitrogenadas, como NH_3. Para la medición se requiere incubar la muestra a 20°C por cinco días en la oscuridad, en un recipiente sellado sin espacios de aire. El oxígeno disuelto en la solución se mide antes y después de la incubación. La diferencia es la DBO.‡

† K. M. Queeney y F. B. Hoek, *Am. Lab.*, oct. 1989, pág. 26.

‡ Los procedimientos para medir DBO y DQO se describen en *Standard Methods for the Examination of Wastewater*, 16a. ed. (Washington, D. C.: American Public Health Association, 1985), pág. 525. Este libro es la referencia estándar para numerosos análisis de agua.

Selección de la Longitud de Onda y el Ancho de Banda

Consideremos el espectro de absorción (Fig. 20-12) del complejo analíticamente importante Fe(II)(ferrozina)$_3$. Si esta especie se utiliza para el análisis espectrofotométrico de hierro, es razonable escoger la longitud de onda del máximo de absorbancia (562 nm), porque ésta proporciona la mayor absorbancia para una concentración dada de hierro.

La ley de Beer, la cual establece que la absorbancia es proporcional a la concentración, es válida en el caso de una radiación monocromática. A la longitud de onda del máximo de absorción, la variación de la absorbancia con la longitud de onda ($dA/d\lambda$) es un mínimo. Por lo tanto, el emplear luz que no es perfectamente monocromática tiene un efecto insignificante, ya que la absortividad molar (ε en la ley de Beer) es casi constante en un intervalo pequeño de longitudes de onda.

La anchura del pico a 562 nm permite definir el ancho de banda del monocromador que conviene utilizar. Un ancho de banda de 4 nm llevaría a una desviación despreciable respecto a la ley de Beer, debido a la policromaticidad. En las soluciones, la estructura vibracional de una banda de absorción electrónica suele ensancharse tanto que resulta imposible reconocerla. En la Fig. 20-12, la ancha banda observada comprende millares de transiciones vibracionales y rotacionales. El ensanchamiento es tal que sólo se observa una curva envolvente sin estructura. Las muestras con picos agudos requieren un monocromador con menor ancho de banda para permitir una reproducción satisfactoria del espectro y un análisis cuantitativo exacto.

Para el análisis cuantitativo:

1. La absorbancia no debe ser demasiado grande ni demasiado pequeña.
2. La absorbancia debe medirse en un pico o en una meseta, donde $dA/d\lambda$ es pequeña.
3. El ancho de banda del monocromador debe ser lo más grande posible, pero pequeño comparado con la banda que va a medirse.

Por lo general el ancho de banda debe conservarse tan amplio como el espectro lo permita, ya que cuanto menor es el ancho de banda, menos luz llega al detector. Una menor cantidad de luz se traduce en una relación señal-ruido más baja, de manera que la precisión de la medida disminuye.

Errores Instrumentales

En general, las mediciones espectrofotométricas son más fiables a valores intermedios de absorbancia ($A \approx 0.4$ a 0.9). A baja absorbancia, la potencia radiante que sale de la muestra es similar a la que emerge de la referencia, y se tiene gran incertidumbre relativa en la diferencia medida entre estas dos cantidades. A alta absorbancia, el detector recibe muy poca luz, de manera que se reduce la precisión de la medida.

Las mediciones espectrofotométricas más exactas suelen hacerse cuando la absorbancia se encuentra entre 0.4 y 0.9.

En la Fig. 20-27 se muestran algunos errores constatados en un espectrofotómetro de calidad para investigación. La curva designada "ruido de corriente en oscuridad" indica la imprecisión debida al ruido del instrumento, que en lo esencial es independiente de la absorbancia de la muestra. Este ruido lo causan factores como el movimiento térmico de los electrones en los componentes electrónicos y el ruido en el dispositivo de lectura. En contraste, el ruido debido a la fluctuación de la fuente de luz y del tubo fotomultiplicador fue despreciable.

Para los datos graficados en la Fig. 20-27, *la fuente más grande de imprecisión fue, para valores de $A < 0.6$, la no reproducibilidad de la posición de la celda en el portamuestras*. Este error fue grande a pesar del gran cuidado en la colocación y limpieza de la celda. En la figura, la curva de error resultante alcanza un mínimo cerca de $A = 0.6$. Para absorbancias más bajas, el error relativo debido a la posición de la celda es el limitante, y para altas absorbancias, el ruido instrumental es el de mayor importancia.

Para mayor precisión, las muestras deben estar libres de polvo, y las celdas deben estar libres de huellas digitales o de otra contaminación.

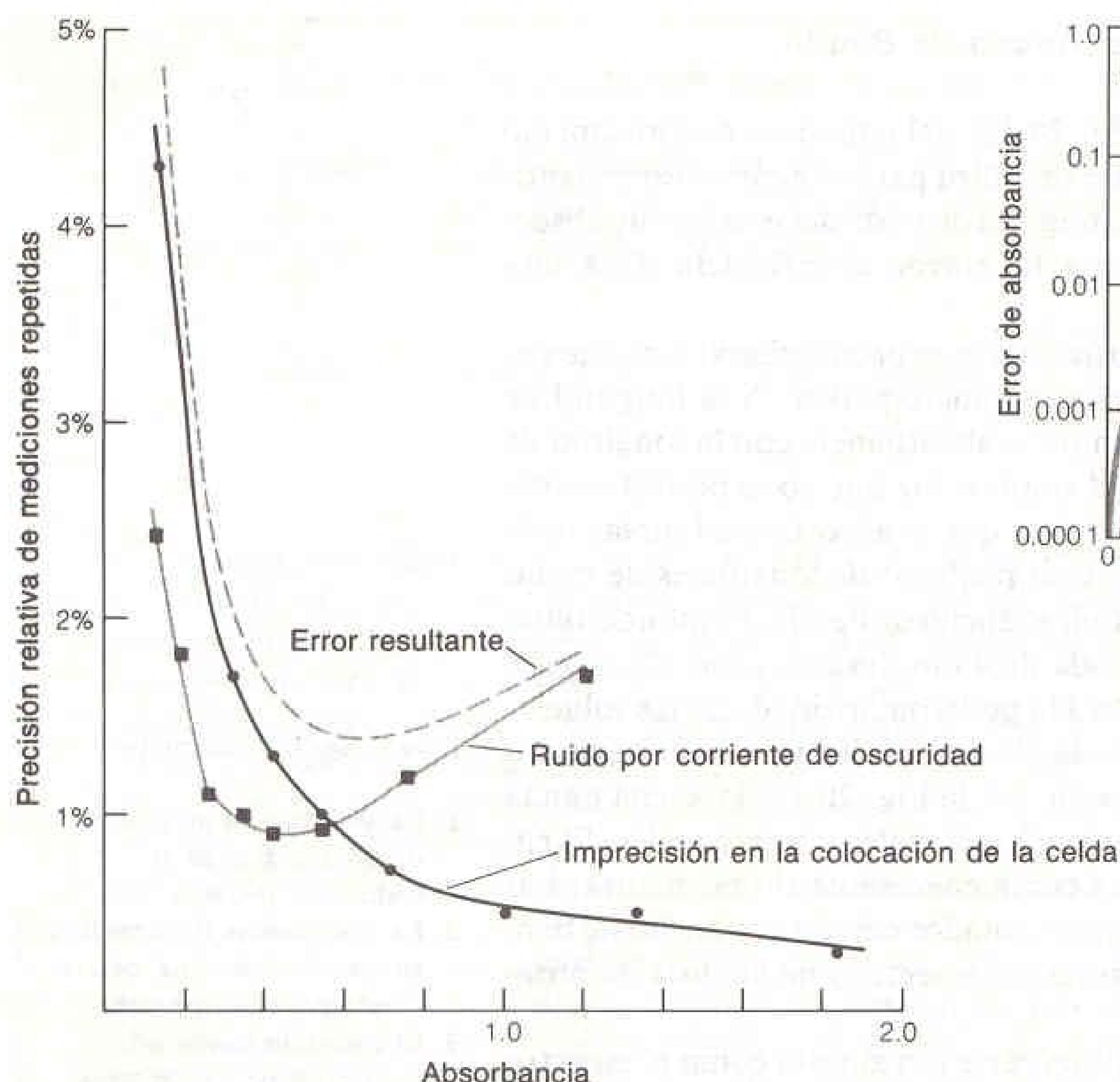


Figura 20-27
Errores en mediciones espectrofotométricas debido a la corriente de oscuridad y a imprecisión en la colocación de la celda. [Datos de L. D. Rothman, S. R. Crouch y J. D. Ingle, Jr., *Anal. Chem.*, **47**, 1226 (1975).]

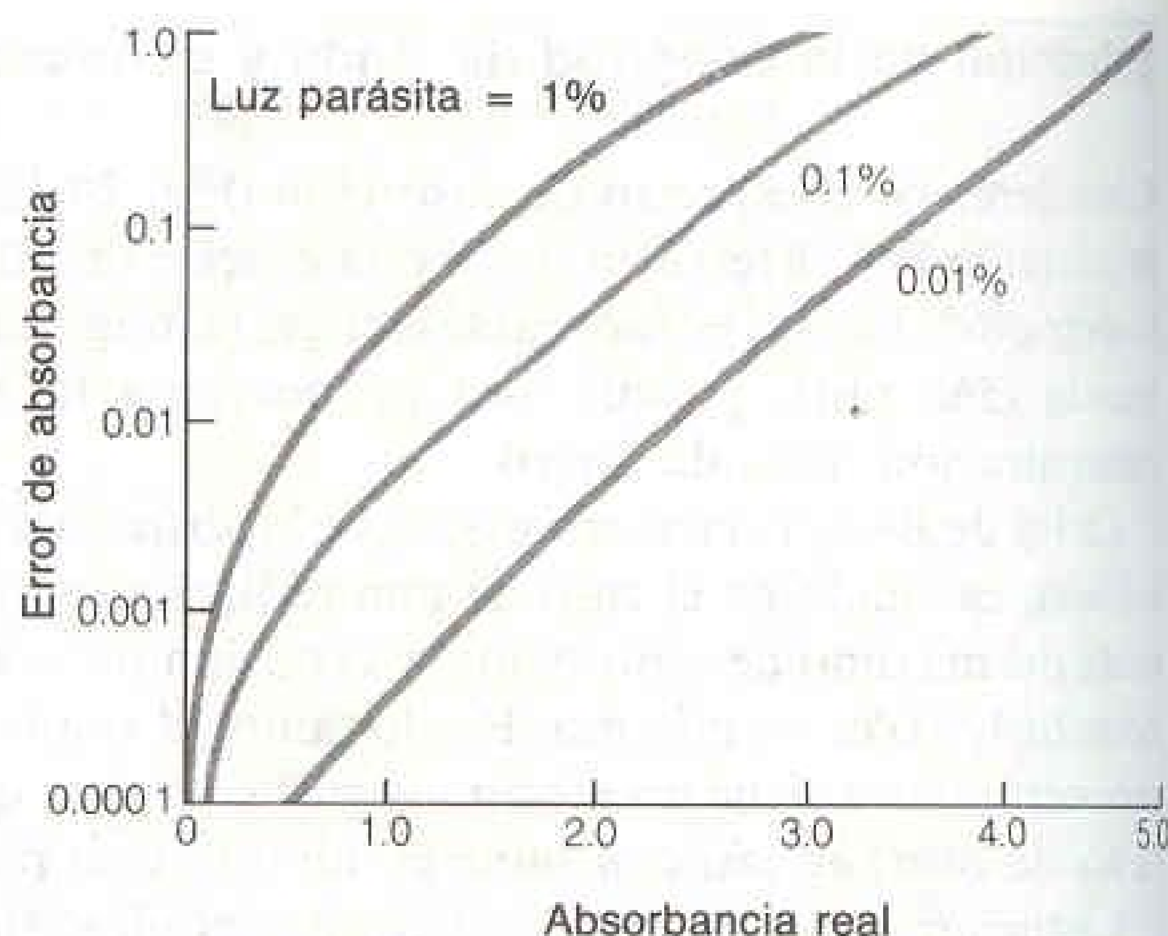


Figura 20-28
Error en la absorbancia que introducen los diferentes niveles de luz parásita. La luz parásita se expresa como un porcentaje de la potencia radiante que incide en la muestra. Esta ilustración es de M. R. Sharp. *Anal. Chem.*, **53**, 339A (1984), donde se expone de manera excelente el tema de la luz parásita.

Otra fuente de error instrumental en espectrofotometría de ultravioleta y visible es la *luz parásita*, que se define como la luz cuya longitud de onda es diferente de la que se espera como salida del monocromador. La mayor parte de la luz parásita que pasa por el monocromador proviene de la fuente luminosa del espectrofotómetro. Se debe a una dispersión no deseada causada por los componentes ópticos y las paredes del monocromador. Puede provenir también de fuera del instrumento cuando el compartimiento de la muestra no está bien cerrado. Aberturas en la cámara de muestra por las que pasan tubos o alambres para conectar accesorios también pueden dejar pasar luz externa. En la Fig. 20-28 se muestra el error que se introduce en el análisis cuantitativo debido a la luz parásita.

20-4 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER

Se ha visto que para medir de una sola vez un espectro completo pueden emplearse un sistema de fotodiodos o un dispositivo acoplado a la carga. El espectro se dispersa en las longitudes de onda que lo componen, y cada banda pequeña de longitudes de onda se dirige hacia un detector. Para la región del infrarrojo, el método más importante y ampliamente utilizado para obtener de inmediato el espectro completo es la espectroscopía de transformada de Fourier.[†]

[†] Dos buenas referencias sobre este tema son P. R. Griffiths, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (Nueva York: Wiley, 1975) y W. D. Perkins, *J. Chem. Ed.*, **63**, A5 (1986); **64**, A269, A296 (1987).

Análisis de Fourier

El **análisis de Fourier** es un procedimiento en el cual una curva dada cualquiera se descompone en una suma de términos seno y coseno, llamada *serie de Fourier*. Para analizar la curva de la Fig. 20-29, la cual cubre el intervalo $x_1 = 0$ a $x_2 = 10$, la serie de Fourier tiene la forma

$$y = a_0 \text{ sen } (0\omega x) + b_0 \cos(0\omega x) + a_1 \text{ sen } (1\omega x) + b_1 \cos (1\omega x)$$
$$+ a_2 \text{ sen } (2\omega x) + b_2 \cos (2\omega x) + \cdots$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} [a_n \text{ sen } (n\omega x) + b_n \cos (n\omega x)] \quad (20\text{-}19)$$

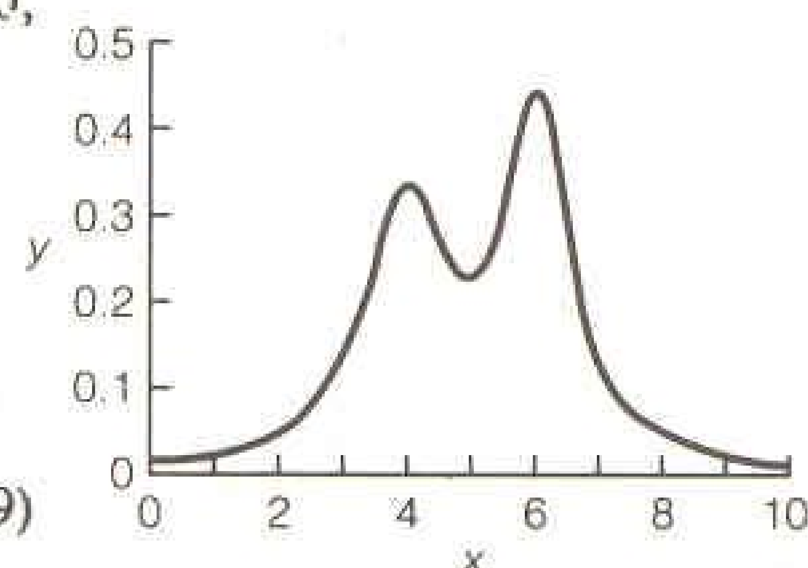


Figura 20-29
Curva por descomponer en una suma de términos seno y coseno por medio del análisis de Fourier.

donde

$$\omega = \frac{2\pi}{x_2 - x_1} = \frac{2\pi}{10 - 0} = \frac{\pi}{5} \quad (20\text{-}20)$$

La ecuación 20-19 indica que el valor de y para cualquier valor dado de x puede expresarse como una suma infinita de ondas seno y coseno. Los términos sucesivos corresponden a ondas seno o coseno de frecuencia creciente.

En la Fig. 20-30 se ilustra la forma en que sucesiones de 2, 4 u 8 ondas seno y coseno producen aproximaciones cada vez mejores a la curva de la Fig. 20-29. Los coeficientes a_n y b_n necesarios para construir las curvas de la Fig. 20-30 se presentan en la Tabla 20-3. Cuanto mayor es el coeficiente, más contribuye ese término a la suma. La tabla indica que las funciones sen$(2\omega x)$ y sen $(3\omega x)$ hacen contribuciones grandes, pero la contribución del término sen $(5\omega x)$ es muy pequeña.

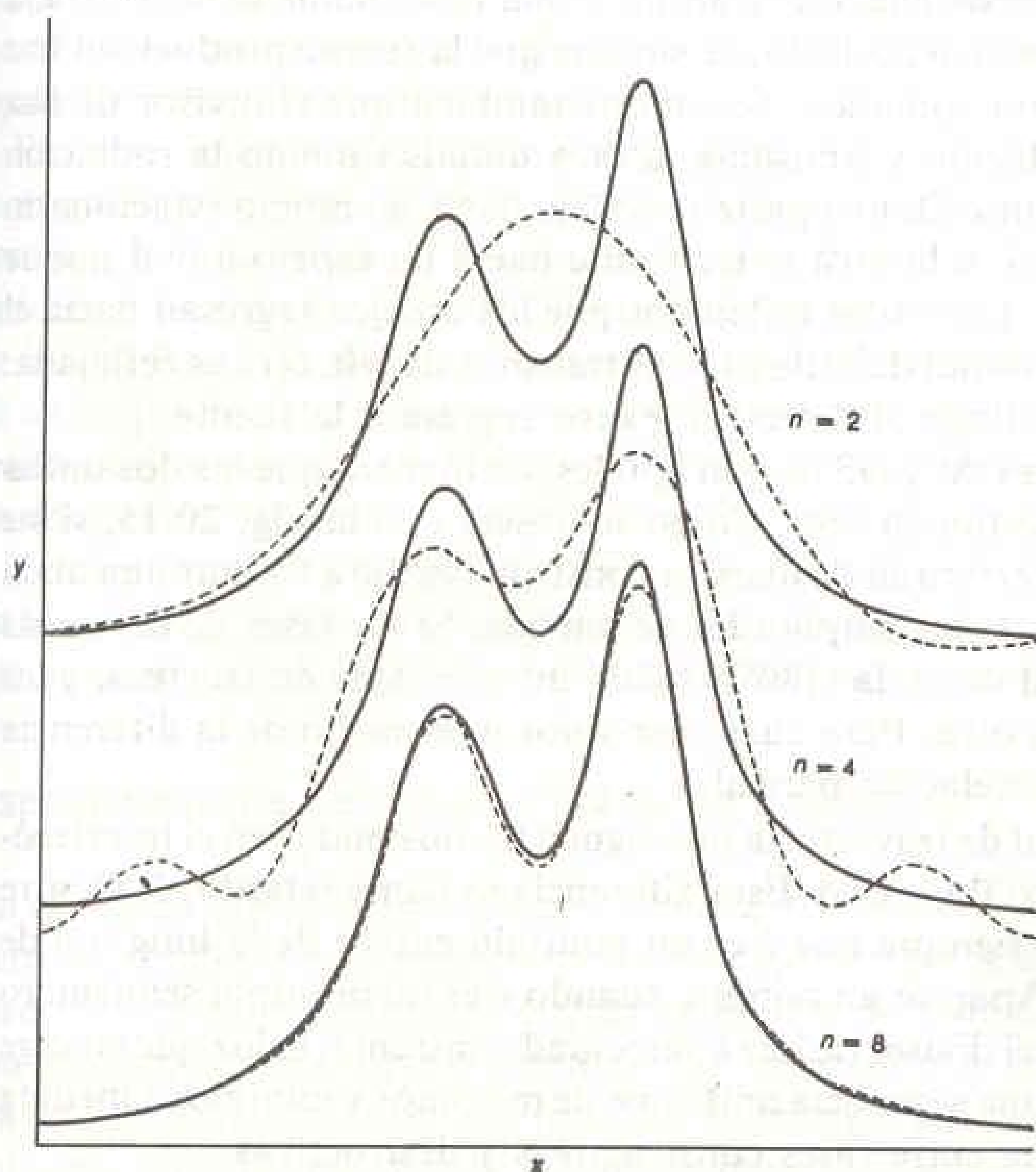


Figura 20-30
Reconstrucción por medio de la serie de Fourier de la curva de la Fig. 20-29. La línea de trazo continuo es la curva original, y las líneas de guiones corresponden a series de $n = 0$ a 2, 4 y 8 en la ecuación 20-19. Los coeficientes a_n y b_n están dados en la Tabla 20-3.

Tabla 20-3
Coeficientes de Fourier para la Fig. 20-30

n	a_n	b_n
0	0	0.136 912
1	−0.006 906	−0.160 994
2	0.015 185	0.037 705
3	−0.014 397	0.024 718
4	0.007 860	−0.043 718
5	0.000 089	0.034 864
6	−0.004 813	−0.018 858
7	0.006 059	0.004 580
8	−0.004 399	0.003 019

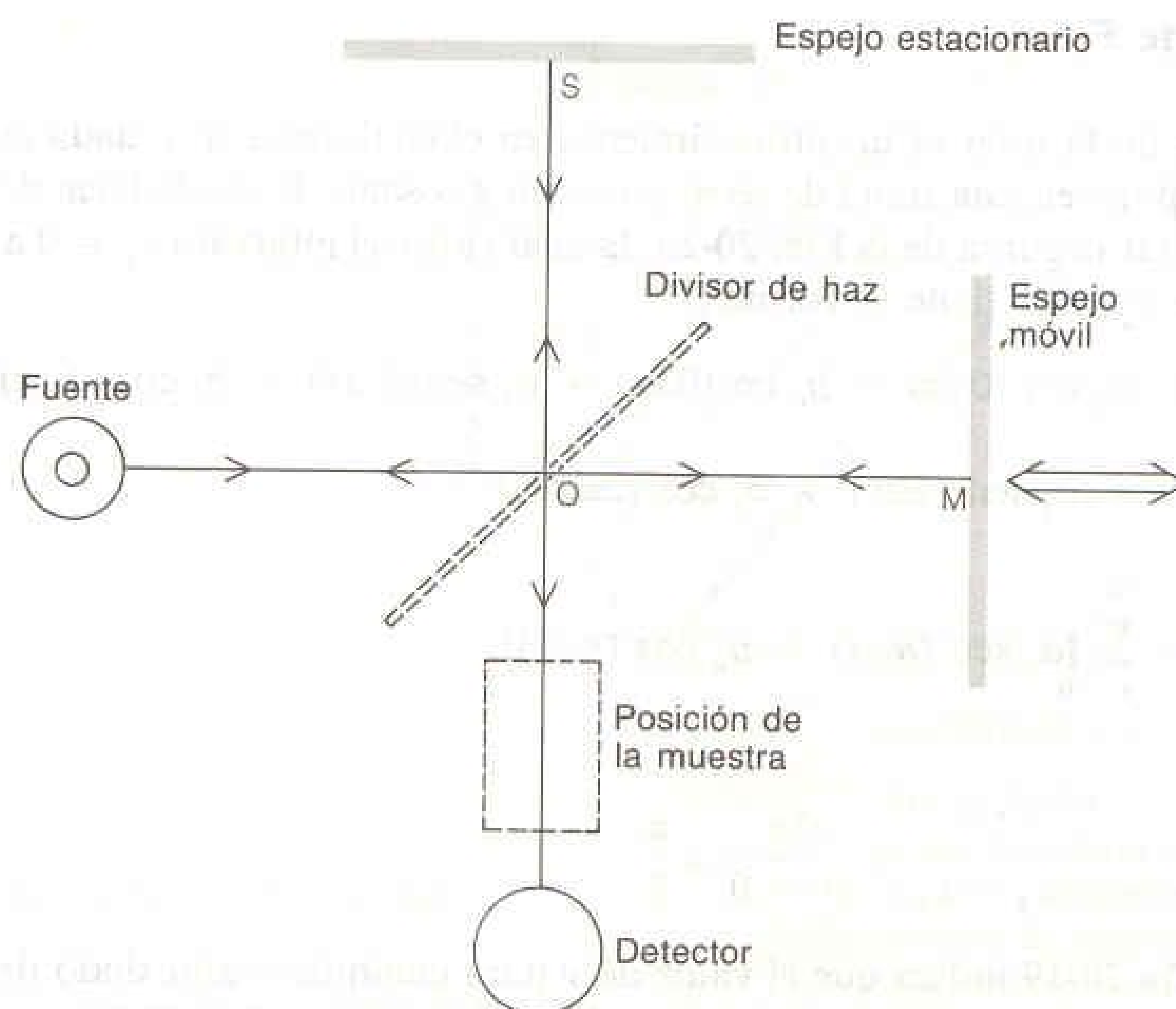


Figura 20-31
Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson.

Interferometría

Recuérdese que toda placa transparente con índice de refracción $\neq 1$ reflejará parte de la luz y transmitirá el resto.

El alma del espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier es el **interferómetro** diseñado por Albert Michelson en 1891. En este dispositivo, la radiación se hace incidir en un **divisor de haz**, que transmite una fracción de la luz y refleja la otra (Fig. 20-31). Para esta exposición, se supone que la fuente produce un haz estrecho de radiación monocromática. Se supone también que el divisor de haz refleja la mitad de la radiación y transmite la otra mitad. Cuando la radiación incide en el divisor en el punto O, una parte se refleja hacia un espejo estacionario situado a una distancia OS, y la otra se transmite hacia un espejo móvil que se haya a una distancia OM. Los rayos reflejados por los espejos regresan hacia el divisor de haz, donde una mitad de cada rayo es transmitida y la otra es reflejada. Un rayo recombinado se dirige al detector, y otro regresa a la fuente.

En general, los trayectos OM y OS no son iguales, de manera que las dos ondas que llegan al detector no están en fase. Como se observa en la Fig. 20-15, si las dos ondas están en fase interferirán de manera constructiva para formar una onda cuya amplitud es el doble de las amplitudes de partida. Si las fases de las ondas difieren en media longitud de onda (180°), habrá interferencia destructiva, y las ondas se cancelarán una a otra. Para cualquier valor intermedio de la diferencia de fase, se tendrá una cancelación parcial.

La diferencia de longitud de trayectoria que siguen las dos ondas en el interferómetro de la Fig. 20-31 es 2(OM − OS). Esta diferencia se llama **retardo**, δ. Ocurre interferencia constructiva siempre que δ es un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de la radiación. Aparece un mínimo cuando δ es un múltiplo semientero de λ. Si un espejo se aleja del divisor de haz a velocidad constante, la luz que emerge hacia el detector pasa por una secuencia uniforme de máximos y mínimos a medida que la interferencia alterna entre fases constructivas y destructivas.

Una gráfica de la intensidad de luz emergente en función del retardo, δ, se llama **interferograma**. Si la luz de la fuente es monocromática, el interferograma es una simple onda coseno:

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) = B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \tag{20-21}$$

donde $I(\delta)$ es la intensidad de la radiación que llega al detector y $\tilde{\nu}$ es su número de onda ($= 1/\lambda$). Es claro que I es una función del retardo, δ. $B(\tilde{\nu})$ es una constante en la que se consideran la intensidad de la fuente de luz, la eficiencia del divisor de haz (el cual nunca produce exactamente 50% de reflexión y 50% de transmisión), y la respuesta del detector. Todos estos factores dependen de $\tilde{\nu}$. En el caso de una radiación monocromática, sólo se tiene un valor de $\tilde{\nu}$.

En la parte superior de la Fig. 20-32 (primera fila) se muestra el interferograma producido por radiación monocromática con número de onda $\tilde{\nu}_0 = 2\ \text{cm}^{-1}$. En la figura puede verse que el número de onda (distancia de repetición) del interferograma es $\lambda = 0.5$ cm, o sea $1/\tilde{\nu}_0 = 1/(2\ \text{cm}^{-1})$. En la segunda fila de la Fig. 20-32 se muestra el interferograma que resulta de una fuente con dos ondas monocromáticas ($\tilde{\nu}_0 = 2$ y $\tilde{\nu}_0 = 8\ \text{cm}^{-1}$) con intensidades relativas de 1:2. El interferograma está compuesto de una oscilación de onda corta ($\lambda = 1/8$ cm) superpuesta a otra de onda larga ($\lambda = 1/2$ cm). En este caso el interferograma es una suma de dos términos:

$$I(\delta) = B_1 \cos(2\pi\tilde{\nu}_1\delta) + B_2 \cos(2\pi\tilde{\nu}_2\delta) \tag{20-22}$$

donde $B_1 = 1$, $\tilde{\nu}_1 = 2\ \text{cm}^{-1}$, $B_2 = 2$ y $\tilde{\nu}_2 = 8\ \text{cm}^{-1}$.

El análisis de Fourier es una forma de descomponer una curva en las longitudes de onda que la constituyen. El análisis de Fourier del interferograma superior de la Fig. 20-32 da como resultado (trivial) que el interferograma proviene de una función con una sola longitud de onda, donde $\lambda = 1/2$ cm. El análisis de Fourier del segundo interferograma de la Fig. 20-32 da un resultado un poco más interesante; el interferograma está constituido por dos longitudes de onda ($\lambda = 1/2$ y $\lambda = 1/8$ cm) con contribuciones relativas de 1:2. Se dice que el espectro es la *transformada de Fourier* del interferograma.

El análisis de Fourier del interferograma restituye el espectro a partir del cual se hizo el interferograma. *El espectro es la transformada de Fourier del interferograma.*

El tercer interferograma de la Fig. 20-32 es un caso menos simple, en el cual la entrada es un paquete de longitudes de onda centrado en $\tilde{\nu}_0 = 4\ \text{cm}^{-1}$. El interferograma es la suma de las contribuciones de todas las longitudes de onda de la fuente. La transformada de Fourier de este interferograma es el tercer espectro de la Fig. 20-32. Es decir, la descomposición del interferograma en las longitudes de onda que lo constituyen da por resultado el paquete de longitudes de onda centrado en $\tilde{\nu}_0 = 4\ \text{cm}^{-1}$. *El análisis de Fourier del interferograma produce de nuevo las longitudes de onda constituyentes.*

El interferograma inferior de la Fig. 20-32 se obtiene a partir de los dos paquetes de longitudes de onda de la parte inferior izquierda. La transformada de Fourier del interferograma inferior produce nuevamente el espectro inferior.

Espectroscopía de Transformada de Fourier

En un espectrofotómetro de transformada de Fourier, la muestra suele colocarse entre la salida del interferómetro y el detector, como se muestra en la Fig. 20-31. Dado que la muestra absorbe ciertas longitudes de onda de radiación, *el interferograma comprende el espectro de la fuente menos el de la muestra*. Primero se registra un interferograma de una muestra de referencia constituida por la celda y el solvente, para transformarlo en un espectro. Después se registra y se transforma

El interferograma pierde las longitudes de onda absorbidas por la muestra.

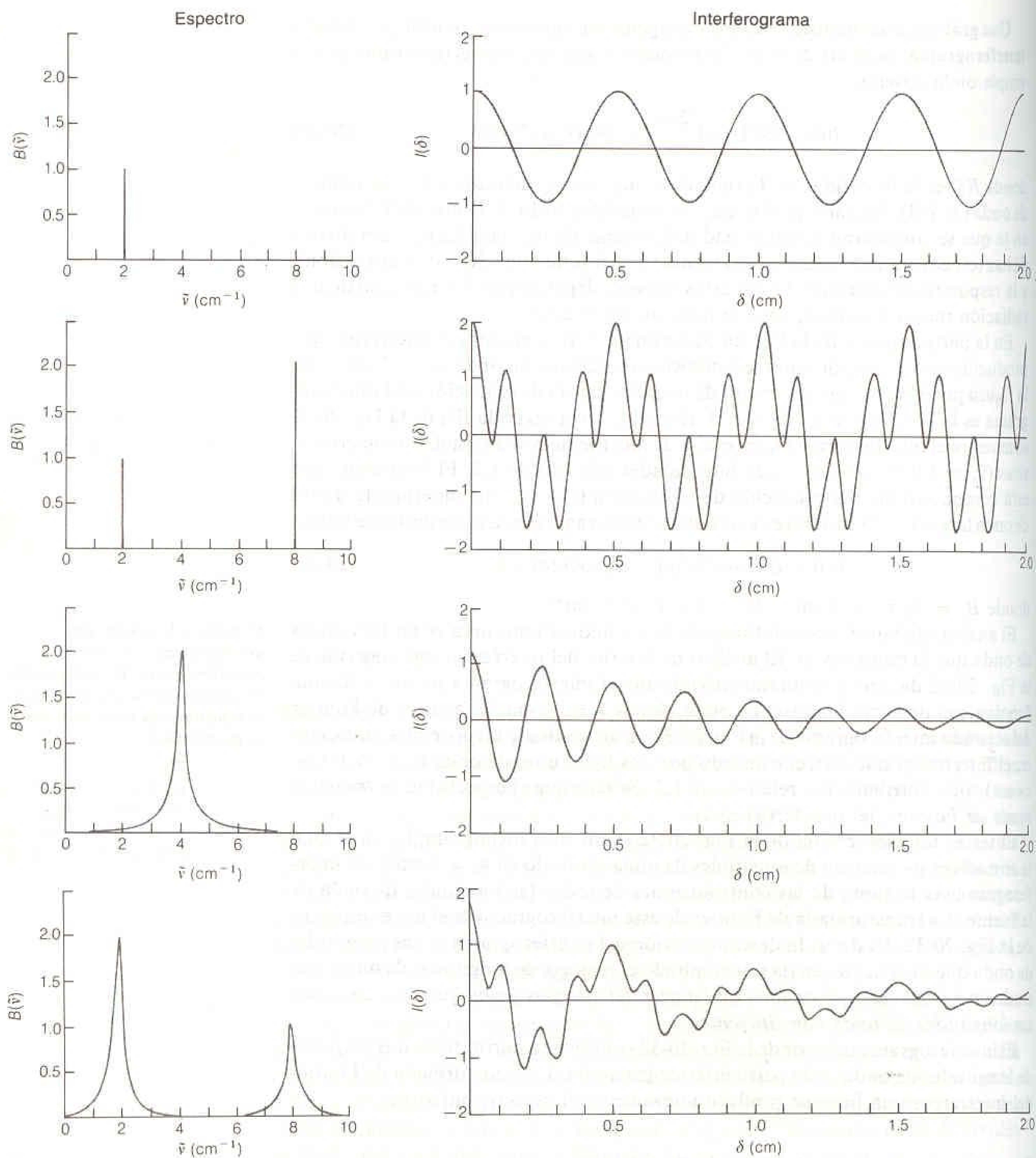


Figura 20-32
Interferogramas producidos por distintos espectros.

en espectro el interferograma de una muestra en el mismo tipo de solvente y de celda. El cociente que resulta de dividir el segundo espectro entre el primero es el espectro de infrarrojo de la muestra (Fig. 20-33). Expresar el cociente de los dos espectros es lo mismo que calcular P/P_0 para hallar la transmitancia. P_0 es

la potencia radiante que recibe el detector a través de la referencia y P es la potencia radiante después de pasar por la muestra.

El interferograma no se registra de manera continua, sino a intervalos discretos. Cuanto mayor sea el número de datos registrados, tanto mayor es el consumo de tiempo y de memoria para el cómputo de la transformada de Fourier. La resolución del espectro (capacidad de distinguir dos picos muy cercanos) es aproximadamente igual a $1/\Delta$ cm^{-1}, donde Δ es el retardo máximo. Si el desplazamiento del espejo es ± 2 cm, el retardo es ± 4 cm y la resolución es de 0.25 cm^{-1}.

Resolución $\approx 1/\Delta$ cm^{-1}
Δ = retardo máximo

Las matemáticas de la transformada de Fourier dictan que el intervalo de longitudes de onda del espectro es determinado por la forma en que se muestrea el interferograma. Cuanto más cercanos sean los puntos, tanto mayor es el intervalo de

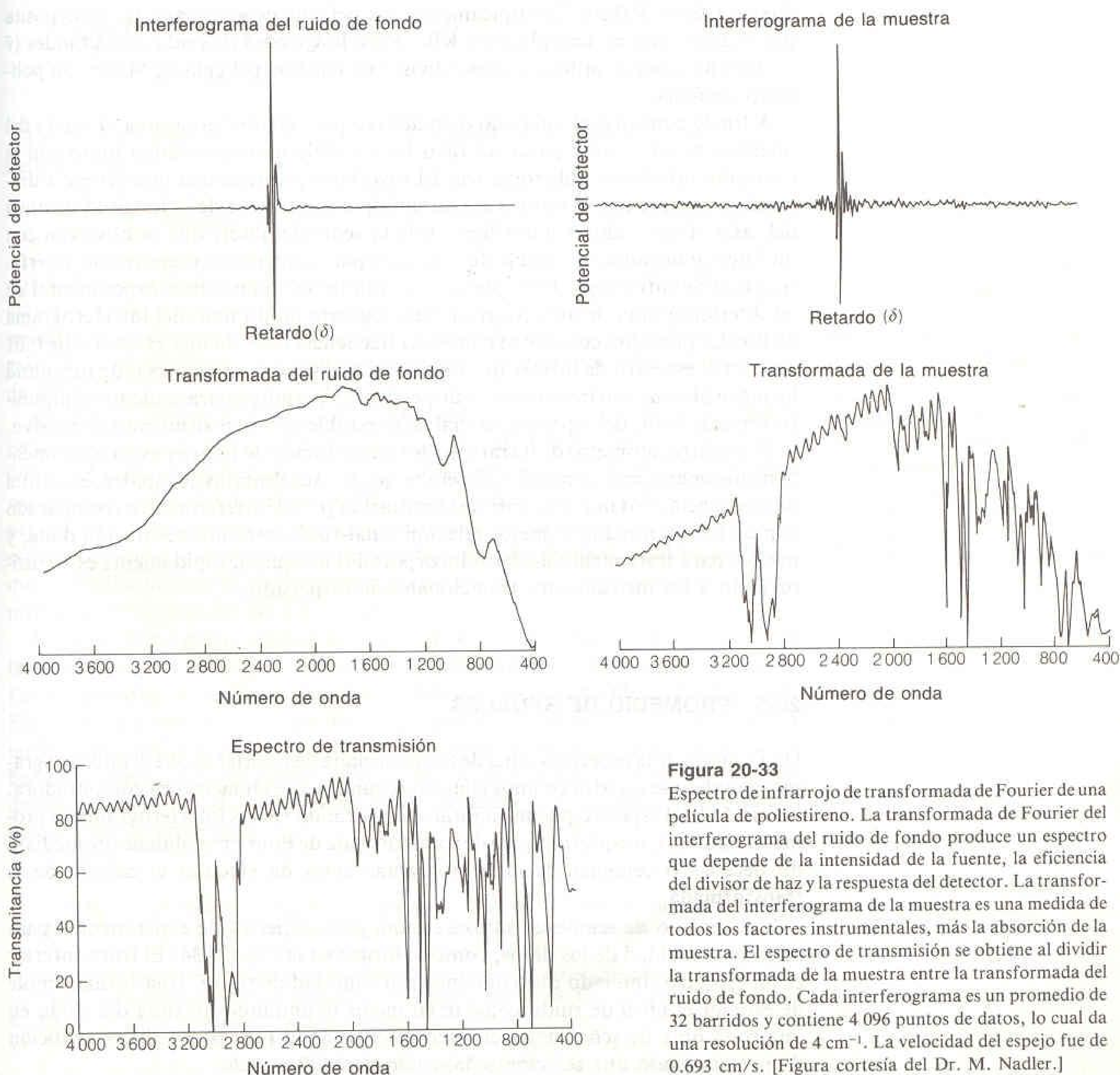


Figura 20-33
Espectro de infrarrojo de transformada de Fourier de una película de poliestireno. La transformada de Fourier del interferograma del ruido de fondo produce un espectro que depende de la intensidad de la fuente, la eficiencia del divisor de haz y la respuesta del detector. La transformada del interferograma de la muestra es una medida de todos los factores instrumentales, más la absorción de la muestra. El espectro de transmisión se obtiene al dividir la transformada de la muestra entre la transformada del ruido de fondo. Cada interferograma es un promedio de 32 barridos y contiene 4 096 puntos de datos, lo cual da una resolución de 4 cm^{-1}. La velocidad del espejo fue de 0.693 cm/s. [Figura cortesía del Dr. M. Nadler.]

Para una amplitud espectral de $\Delta\tilde{\nu}$cm^{-1}, los puntos deben tomarse a intervalos de retardo de $1/(2\Delta\tilde{\nu})$

longitudes de onda del espectro. Para cubrir una amplitud de $\Delta\tilde{\nu}$ números de onda, se requiere muestrear el interferograma a intervalos de retardo de $\delta = 1/(2\,\Delta\tilde{\nu})$. Si $\Delta\tilde{\nu}$ es de 4 000 cm^{-1}, el muestreo debe hacerse a intervalos de $\delta = 1/(2 \cdot 4\,000$ cm^{-1}) $= 1.25 \times 10^{-4}$ cm $= 1.25$ μm. Esto corresponde a un movimiento del espejo de 0.625 μm. Por cada centímetro de desplazamiento del espejo, deben colectarse 1.6×10^4 puntos de datos. Si el espejo se mueve a una velocidad de 0.2 cm por segundo, la velocidad de colección de datos debe ser de 3.2×10^3 puntos por segundo.

También la fuente, el divisor de haz y el detector imponen una limitación física sobre el intervalo de longitudes de onda. Es claro que el instrumento no puede responder a una longitud de onda que es absorbida por el divisor de haz o a la cual el detector no responde. El divisor de haz para la región del infrarrojo intermedio (~4 000 a 400 cm^{-1}) es típicamente una película de germanio que se deposita por evaporación en una placa de KBr. Para longitudes de onda más grandes ($\tilde{\nu}$ < 400 cm^{-1}) puede utilizarse como divisor de haz una película de Mylar, un polímero orgánico.

A fin de controlar el intervalo de muestreo para el interferograma, a través del interferómetro se hace pasar un rayo laser visible monocromático junto con la radiación infrarroja policromática. El rayo laser produce una interferencia destructiva siempre que el retraso sea un múltiplo semientero de la longitud de onda del laser. Estos valores nulos (ceros) de la señal del laser, que se observan con un detector de radiación visible (luz), se usan para controlar el muestreo del interferograma de infrarrojo. Por ejemplo, podría tomarse un punto experimental de un interferograma de infrarrojo en cada segundo punto nulo del interferograma de luz. La precisión con que se conoce la frecuencia laser da una exactitud de 0.01 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo. Esta exactitud supera en un orden de magnitud la que se obtiene con instrumentos dispersivos, y permite un tratamiento computarizado más fiable del espectro, lo cual no es posible con un instrumento dispersivo.

El espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier es un instrumento técnicamente muy complejo. Sin embargo, por sus ventajas de rapidez, exactitud de frecuencia, uso más eficiente de la radiación por el interferómetro (comparado con un monocromador), mejor relación señal-ruido para una resolución dada, y medios para tratamiento de datos incorporados al equipo, rápidamente está sustituyendo a los instrumentos tradicionales de dispersión.

20-5 PROMEDIO DE SEÑALES

Una ventaja de la espectroscopía de transformada de Fourier es que el interferograma completo se registra en unos cuantos segundos y se almacena en computadora. La calidad del espectro puede mejorarse registrando varios interferogramas y promediándolos. Un espectro típico de transformada de Fourier se obtiene promediando decenas o centenas de interferogramas antes de efectuar el cálculo de la transformada.

El promedio de señales se utiliza en una gran variedad de experimentos para mejorar la calidad de los datos, como se ilustra en la Fig. 20-34. El trazo inferior es un espectro simulado que contiene gran cantidad de ruido. Una forma simple de estimar el nivel de ruido consiste en medir la amplitud máxima del ruido en una zona libre de señal. Para el trazo inferior de la Fig. 20-34, dicha medición da por resultado una relación señal-ruido de $14/9 = 1.6$.

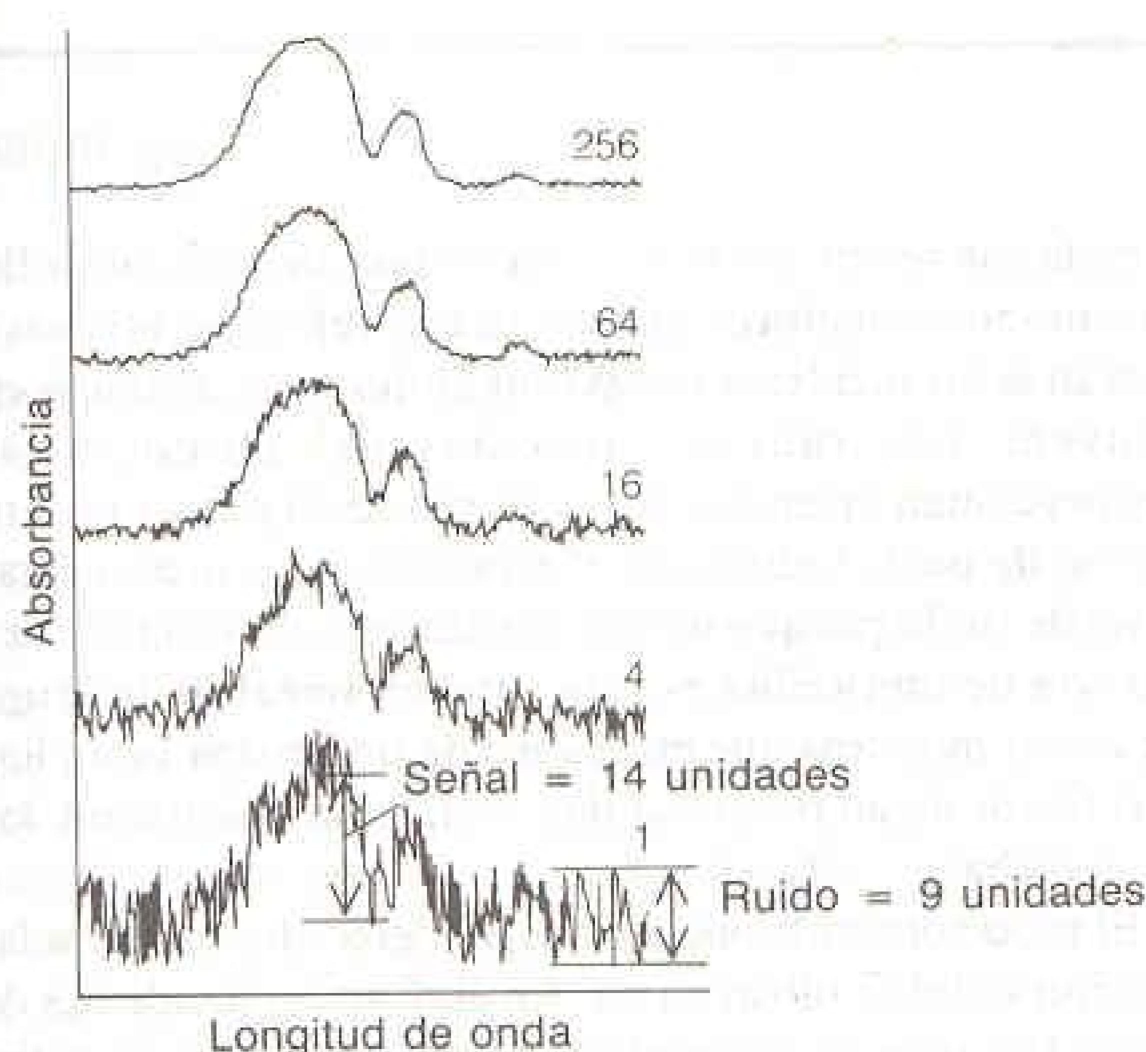


Figura 20-34
Efecto de promediar señales sobre un espectro con ruido simulado. Los números asociados a cada espectro se refieren al número de barridos promediados. [Q. R. Thompson, *J. Chem. Ed.*, **62**, 866 (1985).]

Una medida más precisa del ruido es el **ruido medio cuadrático (rmc)***, que se define como

$$\text{Ruido rmc} = \left(\frac{1}{|\lambda_2 - \lambda_1|} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [N(\lambda) - \overline{N}]^2 \, d\lambda \right)^{1/2} \qquad (20\text{-}23)$$

donde $N(\lambda)$ es el ruido a la longitud de onda λ, $\overline{N}$ es el ruido promedio, y la integración se efectúa entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2. Para medir el rmc suele ser necesario digitalizar los datos espectrales, de manera que los cálculos puedan realizarse por computadora. La integración se efectúa normalmente en una región libre de señal.

Para mejorar la relación señal-ruido en un factor de n, se requiere promediar n^2 espectros. Véase el Problema 20-30.

Ahora consideremos el registro del espectro dos veces en una fila y la adición de los dos resultados. La señal es la misma en ambos espectros, y su suma es el doble del valor de cada espectro. Si se suman n espectros, la señal será n veces más grande que el primer espectro. El ruido es aleatorio, y puede ser positivo o negativo en cualquier punto del espectro. Puede demostrarse que si se suman n espectros, la amplitud del ruido se incrementa en forma proporcional a $\sqrt{n}$. Puesto que la señal aumenta en forma proporcional a n, la relación señal-ruido se incrementa en la proporción $n/\sqrt{n} = \sqrt{n}$.

Pregunta: ¿En qué factor mejorará la relación señal-ruido si se promedian 16 espectros? Mida el nivel de ruido de la Fig. 20-34 para ver si su predicción es correcta.

Al promediar n espectros, la relación señal-ruido se mejora en $\sqrt{n}$. Para mejorar la relación señal-ruido en un factor de 2 se requiere promediar cuatro espectros. Para mejorarla en un factor de 10 es necesario promediar 100 espectros. En la Fig. 20-34 se muestra este efecto. En las técnicas espectroscópicas comunes se promedian las señales para mejorar la relación señal-ruido, registrando de 10^4 a 10^5 barridos. Raras veces es posible hacer algo mejor que esto (o aun esto mismo), debido a las inestabilidades instrumentales que desmejoran la sumatoria de señales después de un largo periodo.†

* **(N.de R.)** Esta denominación significa que se trata del *valor medio cuadrático* del ruido. Tal valor se indica a veces también como rmc, que corresponde en general a "raíz de la media de los cuadrados". Este promedio se utiliza en muchos campos de la física y la estadística.

† Existen muchas excelentes técnicas digitales y electrónicas para mejorar la calidad de un espectro sin registrar numerosos barridos. Algunas referencias autorizadas son R. Q. Thompson, *J. Chem. Ed.*, **62**, 866 (1985); M. P. Eastman, G. Kostal y T. Mayhew, *J. Chem. Ed.*, **63**, 453 (1986); y B. H. Vassos y L. López, *J. Chem. Ed.*, **62**, 543 (1985). Un experimento de promedio de señales en el que se expone un circuito para generar ruido se describe en D. C. Tardy, *J. Chem. Ed.*, **63**, 648 (1986).

Resumen

La luz que incide en una muestra se puede reflejar, absorber, dispersar o transmitir. Cuando el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia, se tiene una reflexión especular. Todas las superficies reales son rugosas, y dan por resultado una reflexión difusa en todas direcciones. La reflexión puede reducirse mediante un recubrimiento antirreflejante. Una vez que la luz penetra en la muestra, la potencia radiante disminuye de manera exponencial: $P_2/P_1 = e^{-\alpha b}$, donde P_2 es la potencia radiante que alcanza la profundidad b, P_1 es la potencia radiante que penetró la primera superficie, y α es el coeficiente de absorción. Esta relación exponencial constituye la base de la ley de Beer, la cual establece que la absorbancia es proporcional a la concentración del cromóforo absorbente y al espesor de la celda. La absortancia se define como la fracción de potencia radiante incidente que absorbe la muestra. Si la muestra no dispersa luz, la suma de absortancia, transmitancia y reflectancia es igual a la unidad. Desde el punto de vista matemático, la dispersión se trata en la misma forma que la absorción, con una dependencia exponencial respecto al espesor de la celda (trayecto óptico). Cuando la luz pasa de una región con índice de refracción n_1 a otra con índice de refracción n_2, el ángulo de refracción (θ_2) se relaciona con el ángulo de incidencia (θ_1) por la ley de Snell: n_1 sen $\theta_1 = n_{-2}$ senθ_2. A mayor diferencia de índice de refracción entre dos medios, más luz se refleja en su interfaz. Las fibras ópticas transmiten luz por medio de una serie de reflexiones internas totales.

Un cuerpo negro es un objeto que absorbe toda la luz que incide en él. La emisión total de radiación proveniente de la superficie del cuerpo negro es proporcional a la temperatura elevada a la cuarta potencia. La distribución espectral de la emisión radiante sigue la distribución de Planck, cuyo máximo se desplaza hacia longitudes de onda más cortas conforme la temperatura se incrementa. La emisividad es el cociente de la potencia radiante emitida por un objeto entre la potencia radiante emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura.

Los componentes importantes de los espectrofotómetros son fuente, monocromador, celda para la muestra, y detector. Las lámparas de tungsteno y de deuterio proporcionan radiación visible y ultravioleta, mientras que una buena fuente de infrarrojo es el globar, formado por carburo de silicio. Los lasers son importantes fuentes de radiación monocromática de alta intensidad. Producen luz por emisión estimulada de radiación a partir de un medio en el cual un estado excitado se bombea a una población más alta que la de un estado inferior. Las celdas para la muestra deben ser transparentes a la radiación de interés. En análisis cuantitativo es necesario contar con una muestra de referencia, a fin de compensar la reflexión y la dispersión que ocurren en la celda y el solvente. En el análisis por inyección en flujo, la muestra se inyecta en una corriente de líquido portador, donde se mezcla con reactivo y se hace pasar por un detector de flujo. Los monocromadores que contienen rejillas o prismas dispersan la luz incidente en las longitudes de onda que la constituyen. Las ranuras angostas del monocromador proporcionan un ancho de banda reducido y una mejor resolución de picos vecinos en el espectro, pero incrementan el nivel de ruido porque menos luz alcanza el detector. La dispersión de una rejilla es una función lineal de la longitud de onda, mientras que en el caso de un prisma es no lineal. Los filtros dejan pasar bandas completas de longitud de onda y rechazan otras bandas.

El tubo fotomultiplicador es un detector sensible a la radiación visible y ultravioleta. En él, fotones incidentes desalojan electrones de un cátodo metálico. La señal es amplificada en cada dínodo sucesivo en que inciden los fotoelectrones. Sistemas de fotodiodos y dispositivos acoplados a la carga son detectores de estado sólido en los cuales los fotones liberan electrones y huecos en materiales semiconductores. Acoplados a un policromador, estos dispositivos pueden registrar simultáneamente todas las longitudes de onda de un espectro, y la resolución es limitada por la cantidad y la separación de los elementos detectores. Entre los detectores de infrarrojo se incluyen termopares, materiales ferroeléctricos, celdas Golay, termistores y dispositivos fotoconductores y fotovoltaicos. En el análisis espectrofotométrico, el máximo de absorbancia suele elegirse de modo que se maximice la sensibilidad y se minimicen los efectos de la imperfección en la monocromaticidad de la luz. Reproducibilidad en la posición de la celda y luz parásita son factores importantes en el análisis cuantitativo.

El análisis de Fourier es una herramienta matemática para descomponer una señal en las longitudes de onda que la constituyen. Un interferómetro contiene un divisor de haz, un espejo estacionario y un espejo móvil. La reflexión de luz en los dos espejos produce el interferograma. El análisis de Fourier del interferograma indica qué frecuencias se incluyeron en él. En un espectrofotómetro de transformada de Fourier, primero se mide el interferograma de la fuente sin una muestra presente. Después se coloca la muestra y se registra un segundo interferograma. La transformada de los interferogramas indica qué frecuencias de luz llegan al detector con y sin muestra presente. El cociente de las dos muestras es el espectro de transmisión. La resolución de un espectro de transformada es el espectro de transmisión. La resolución de un espectro de transformada de Fourier es aproximadamente $1/\Delta$, donde Δ es el retardo máximo. Para cubrir un intervalo de números de onda $\Delta\tilde{\nu}$ se requiere muestrear el interferograma a intervalos de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$. La relación señal-ruido puede mejorarse promediando varios espectros. La mejora teórica de la relación señal-ruido es igual a $\sqrt{n}$, donde n es el número de barridos que se promedian.

Terminología

absortancia (*absorptance*)
análisis de Fourier (*Fourier analisis*)
análisis por inyección en flujo (*flow injection analysis*)
ancho de banda (*bandwidth*)
bolómetro (*bolometer*)
celda Golay (*Golay cell*)
coeficiente de absorción (*absorption coefficient*)
detector fotoconductor (*photoconductive detector*)
detector fotovoltaico (*photovoltaic detector*)
difracción (*diffraction*)
dispersión (*dispersion*)
dispositivo acoplado a la carga (*charge coupled device*)
divisor de haz (*beamsplitter*)
efecto piroeléctrico (*pyroelectric effect*)
emisividad (*emissivity*)
exitancia (*exitance*)
fibra óptica (*optical fiber*)
filtro pasabanda (*band pass filter*)
fototubo (*phototube*)
índice de refracción (*refractive index*)
interferograma (*interferogram*)
interferómetro (*interferometer*)
laser (*laser*)
material ferroeléctrico (*ferroelectric material*)
policromador (*polychromator*)
prisma (*prism*)
radiación de cuerpo negro (*blackbody radiation*)
recubrimiento antirreflejante (*antireflection coating*)
reflectancia (*reflectance*)
reflexión difusa (*diffuse reflection*)
reflexión especular (*specular reflection*)
refracción (*refraction*)
rejilla de difracción (*grating*)
resolución (*resolution*)
retardo (*retardation*)
ruido medio cuadrático (rmc) (*root-mean-square (rms) noise*)
sistema de fotodiodos (*photodiode array*)
Snell, ley de (*Snell's law*)
termistor (*thermistor*)
termopar (*thermocouple*)
tubo fotomultiplicador (*photomultiplier tube*)

Ejercicios

20-A. Una placa de 4.00 mm de espesor que no absorbe o dispersa luz transmite el 82% de la luz monocromática que recibe con incidencia normal ($\theta_1 = 0°$ en la Fig. 20-3) en el aire. Calcule el índice de refracción de la placa. Se trata de una ecuación cuadrática, con dos raíces. Elija la raíz mayor de 1.

20-B. La transmitancia de un sólido que absorbe y refleja luz está dada por

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha b}}{1 - R^2 e^{-2\alpha b}}$$

donde la reflexión en una sola superficie, R, se dio en la ecuación 20-7. El trayecto óptico (espesor de la celda) es b, y el coeficiente de absorción es α.

(a) Estime la transmitancia de una placa de ZnS de 1.20 cm de espesor en el aire a una longitud de onda de 12.0 μm, en la que $\alpha = 0.47\ \text{cm}^{-1}$ y el índice de refracción es de 2.17.

(b) Cuál sería la transmitancia de una muestra de 1.20 mm de espesor?

(c) Si el material dispersa parte de la luz y absorbe otra parte, el coeficiente α debe modificarse a la forma $\alpha = \alpha_a + \alpha_s$, donde α_a es la contribución de la absorción y α_s es la contribución de la dispersión. Calcule la transmitancia de una placa de ZnS con 1.20 mm de espesor si $\alpha_a = 0.47\ \text{cm}^{-1}$ y $\alpha_s = 0.20\ \text{cm}^{-1}$.

20-C. *Deducción de la ley del desplazamiento de Wien.*

(a) En la distribución de Planck para la radiación de un cuerpo negro (ecuación 20-13), el término $e^{hc/\lambda kT}$ es mucho mayor que 1 a la longitud de onda del máximo de emisión para la mayoría de las temperaturas. Bajo esta condición, el denominador es aproximadamente $e^{hc/\lambda kT}$ y la ecuación puede escribirse así:

$$M_\lambda \approx 2\pi hc^2 \lambda^{-5} e^{-hc/\lambda kT}$$

Encuentre la longitud de onda del máximo de emisión, $\lambda_{\text{máx}}$, igualando a cero la derivada $dM_\lambda/d\lambda$ y despejando $\lambda_{\text{máx}} \cdot T$. Al evaluar las constantes de esta expresión debe obtenerse la ecuación 20-14.

(b) Calcule $\lambda_{\text{máx}}$ (en μm) a 100, 500 y 5 000 K, y compare sus resultados con los de la Fig. 20-7.

20-D. *Refracción de un prisma.* En la Fig. 20-16, el rayo λ_1 representa una longitud de onda de 10.0 μm, para la cual el índice de refracción del prisma es de 1.494 73 y el índice de refracción del aire es 1.000 26. Para el ángulo de incidencia de 40°, demuestre que el ángulo de salida es de 57.876 2°.

20-E. Vea la Fig. 20-28. La absorbancia verdadera de una muestra es de 1.0, pero el monocromador deja pasar 1% de luz parásita. A partir de la gráfica, esti-

me el error relativo en el cálculo de la concentración de la muestra. Observe que en la Fig. 20-28 la ordenada es logarítmica. El error de absorbancia es tal que la concentración medida es menor que la concentración verdadera.

20-F. Vea el espectro de infrarrojo de transformada de Fourier de la Fig. 20-33.
(a) El interferograma se muestreó a intervalos de retardo de $1.266\,0 \times 10^{-4}$ cm. ¿Cuál es el intervalo teórico de números de onda (0 a ?) para el espectro?
(b) Se colectó un total de 4 096 puntos de datos desde $\delta = -\Delta$ hasta $\delta = +\Delta$. Calcule el valor de Δ, el retardo máximo.
(c) Calcule la resolución aproximada del espectro.
(d) ¿Cuántos microsegundos transcurren entre cada dato?
(e) ¿Cuántos segundos se requieren para registrar cada interferograma una vez?
(f) ¿Qué clase de divisor de haz se utiliza comúnmente para la región de 400 a 4 000 cm^{-1} que se cubre en la Fig. 20-33? Explique por qué no se observó la región por abajo de 400 cm^{-1}. ¿Concuerda la transformada del ruido de fondo con esa explicación?

20-G. En la Tabla 20-4 se muestran las relaciones reales señal-ruido registradas en un experimento de resonancia magnética nuclear. Grafique la relación señal-ruido en función de (a) n y (b) $\sqrt{n}$, donde n es el número de barridos. Trace las barras de error que corresponden a la desviación estándar en cada punto. ¿Es la relación señal-ruido proporcional a $\sqrt{n}$?

Tabla 20-4
Relación señal-ruido en los protones aromáticos de etilbenceno al 1% en CCl_4

Número de experimentos	Número de acumulaciones (n)	Relación señal-ruido	Desviación estándar
8	1	18.9	1.9
6	4	36.4	3.7
6	9	47.3	4.9
8	16	66.7	7.0
6	25	84.6	8.6
6	36	107.2	10.7
6	49	130.3	13.3
4	64	143.4	15.1
4	81	146.2	15.0
4	100	159.4	17.1

Nota: Datos de M. Henner, P. Levoir y B. Ancian, *J. Chem. Ed.*, **56**, 685 (1979).

Problemas

A20-1. Diferencie los términos absorbancia, coeficiente de absorción, absortancia y absortividad molar.

A20-2. ¿Cuál es la diferencia entre reflexión difusa y reflexión especular?

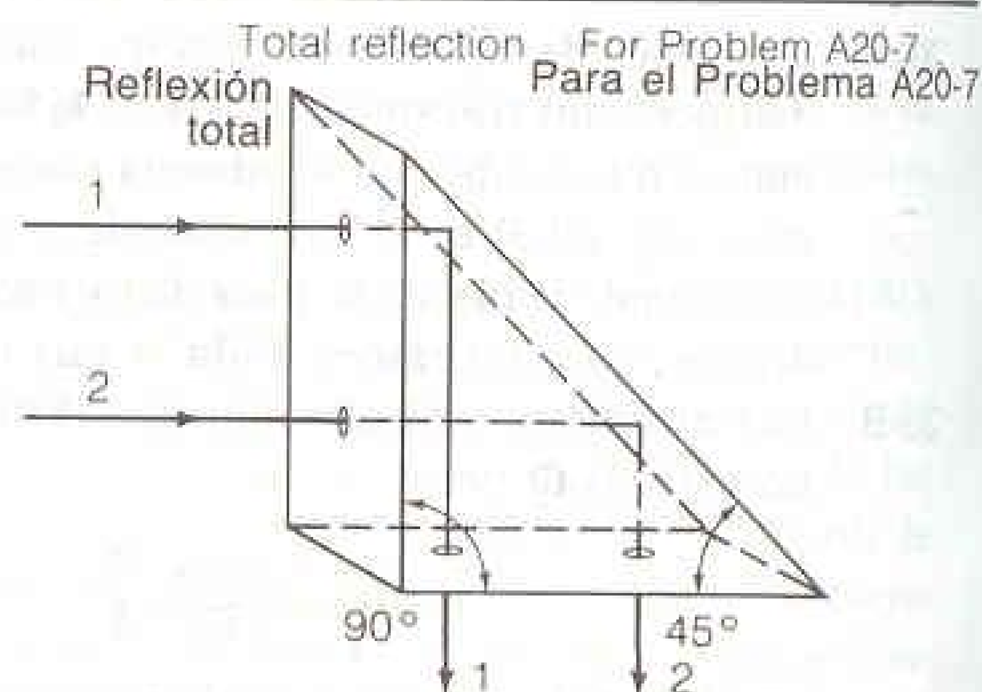
A20-3. Una muestra que no dispersa luz tiene absortancia de 6% y reflectancia de 16%. Calcule la transmitancia.

A20-4. Calcule la fracción de potencia radiante transmitida (P_2/P_1 en la Fig. 20-1) por una placa de 3.00 mm de espesor con coeficiente de absorción α = 0.100 cm^{-1}.

A20-5. En la Fig. 20-3, la luz pasa del benceno (medio 1) al agua (medio 2) a (a) $\theta_1 = 30°$ o bien (b) $\theta_1 = 0°$. Encuentre el ángulo θ_2 en cada caso.

A20-6. Calcule la potencia por unidad de área (la exitancia, W/m^2) que radia un cuerpo negro a 77 K (temperatura del nitrógeno líquido) y a 298 K (temperatura ambiente).

A20-7. El prisma de la figura se usa para reflejar totalmente la luz a un ángulo de 90°. Ninguna superficie de este prisma se ha plateado. Utilice la ley de Snell para explicar por qué ocurre reflexión total. ¿Cuál es el índice de refracción mínimo del prisma para la reflexión total?



A20-8. Utilice la Fig. 20-2 para decidir si el NaCl o el KBr tiene mayor dispersión a una longitud de onda de 13 μm.

A20-9. Explique cómo funciona una fibra óptica, y por qué sigue transmitiendo la luz cuando se le flexiona.

A20-10. Explique cómo genera luz un laser, y enumere las características más importantes de la luz laser.

A20-11. ¿Qué utilizaría como fuente de radiación de 300 nm, una lámpara de tungsteno o una de deuterio?

A20-12. ¿Qué variables incrementan la resolución de un prisma y de una rejilla?

A20-13. ¿Cuál tipo de monocromador (prisma o rejilla) produce dispersión constante ($dn/d\lambda$)?

A20-14. ¿Por qué un monocromador de rejilla suele requerir filtros?

A20-15. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de reducir el ancho de ranura de los monocromadores?

A20-16. El espejo del interferómetro de un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier se desplaza ±1 cm.
(a) ¿De cuántos centímetros es el retardo máximo, Δ?
(b) ¿Qué se entiende por resolución?
(c) Diga cuál es la resolución aproximada (en cm^{-1}) del instrumento.
(d) ¿Con qué intervalo de retardo, δ, debe muestrearse el interferograma (convertido a la forma digital) para cubrir el intervalo espectral de 0 a 2 000 cm^{-1}?

A20-17. Explique por qué el espectro de transmisión de la Fig. 20-33 se calculó a partir del cociente (transformada de la muestra)/(transformada del ruido de fondo) y no de la diferencia (transformada de la muestra) − (transformada del ruido de fondo).

A20-18. Un espectro tiene relación señal-ruido de 8/1. ¿Cuántos espectros deben promediarse para incrementar la relación a 20/1?

20-19. A una longitud de onda de 24 μm, el coeficiente de absorción (α) para KBr es 0.25 cm^{-1}, y el índice de refracción (n) es 1.47.
(a) ¿Qué número de onda ($\tilde{\nu}$) corresponde a λ = 24 μm?
(b) ¿Qué fracción de flujo radiante se refleja cuando sobre una superficie de KBr incide radiación infrarroja de 24 μm con incidencia normal a partir del aire? Considere la reflexión sólo desde esta misma superficie de KBr.
(c) La fracción de potencia radiante que se transmite después de que la luz penetra en la muestra es $e^{-\alpha b}$, donde b es el espesor de la muestra. Calcule esta transmitancia interna para una placa de KBr de 6.0 mm de espesor.
(d) Utilice la ecuación del ejercicio 20-B para calcular la transmitancia de la placa del inciso anterior.

20-20. Una placa de 1.00 cm de espesor no absorbe luz, pero dispersa el 5.0% de la luz que pasa a través de ella. Encuentre el valor del coeficiente de dispersión, α_s, de la ecuación 20-4.

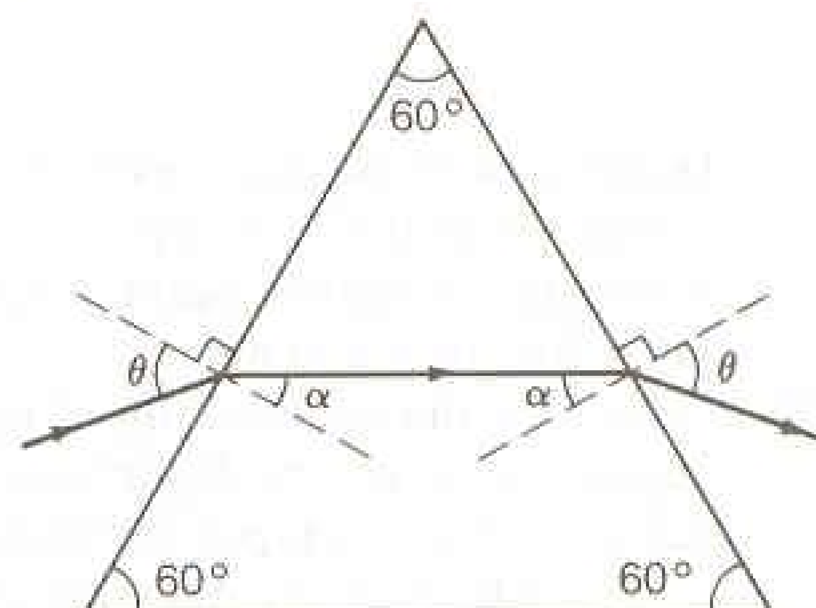
20-21. Cuando la luz de la línea D del sodio llega en incidencia normal a la interfaz entre benceno y cloruro de sodio, ¿qué fracción de la potencia radiante se refleja?

20-22. El cambio del índice de refracción (n) con la longitud de onda para el cuarzo fundido está dado por

$$n^2 - 1 = \frac{(0.696\,166\,3)\lambda^2}{\lambda^2 - (0.068\,404\,3)^2} + \frac{(0.407\,942\,6)\lambda^2}{\lambda^2 - (0.116\,241\,4)^2} + \frac{(0.897\,479\,4)\lambda^2}{\lambda^2 - (9.896\,161)^2}$$

donde λ se expresa en μm.
(a) Grafique n en función de λ para las siguientes longitudes de onda: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 3, 4, 5 y 6 μm.
(b) ¿Es mayor para la luz azul o para la roja la dispersión del cuarzo fundido?

20-23. (a) Para el prisma de 60° de la figura, demuestre que la luz que viaja por el prisma paralela a la base entra y sale al mismo ángulo, θ.
(b) El índice de refracción del prisma es de 1.500, y el del aire es de 1.000. Halle el ángulo θ en el diagrama.



20-24. Determine el ángulo θ_1 mínimo para la reflexión total en la fibra óptica de la Fig. 20-5b si el índice de refracción del recubrimiento es de 1.400 y el del núcleo es de (a) 1.600 o bien (b) 1.800.

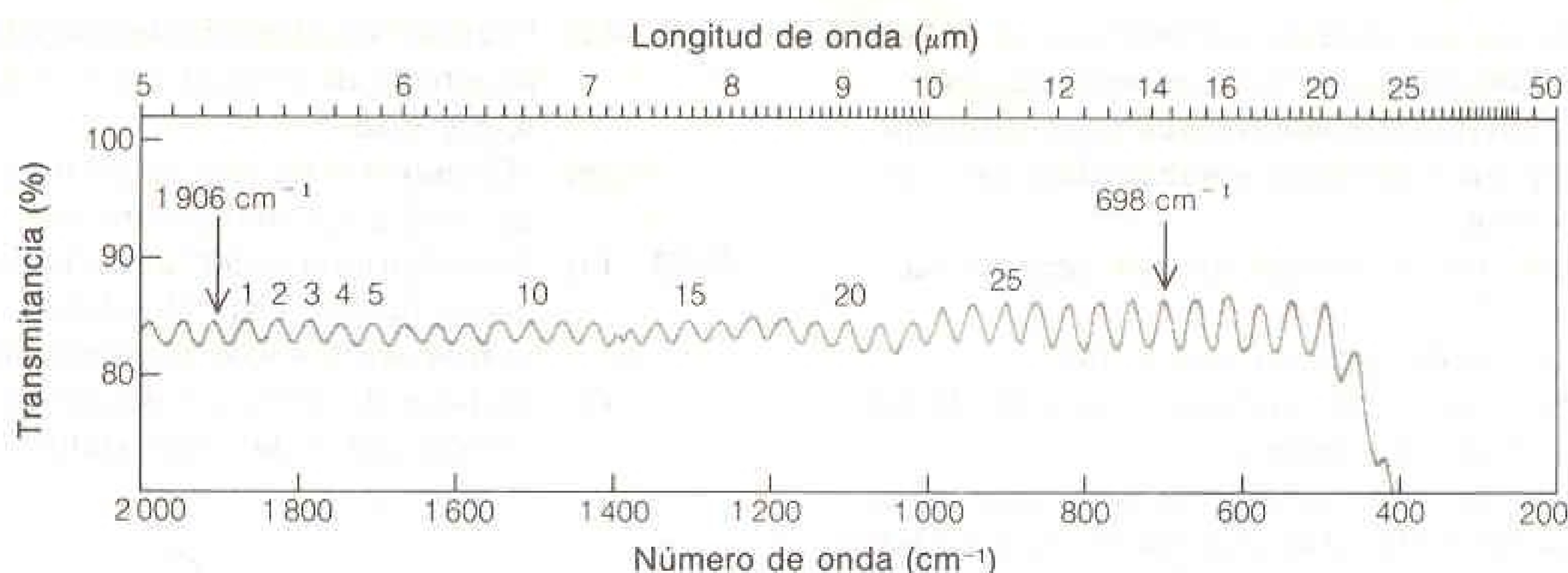
20-25. ¿Qué materiales de la Tabla 20-1 pueden utilizarse en un recubrimiento antirreflejante para cloruro de plata?

20-26. La potencia radiada por un metro cuadrado de superficie de un cuerpo negro en el intervalo de longitudes de onda de λ_1 a λ_2 se obtiene integrando la función de distribución de Planck (ecuación 20-13):

$$\text{Potencia emitida} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_\lambda \, d\lambda$$

Para un estrecho intervalo de longitudes de onda, $\Delta\lambda$, el valor de M_λ es casi constante y la potencia emitida es simplemente el producto $M_\lambda \Delta\lambda$.
(a) Calcule M_λ a λ = 2.00 μm y a λ = 10.00 μm para T = 1 000 K.
(b) Calcule la potencia emitida por metro cuadrado a 1 000 K en el intervalo de λ = 1.99 μm a λ = 2.01 μm evaluando el producto $M_\lambda \Delta\lambda$, donde $\Delta\lambda$ = 0.02 μm.
(c) Repita la parte b para el intervalo de 9.99 a 10.01 μm.
(d) La cantidad $[M_\lambda\ (\lambda = 2\ \mu m)]/[M_\lambda\ [\lambda = 10\ \mu m)]$ es la exitancia relativa a las dos longitudes de onda. Compare la exitancia relativa para estas dos longitudes de onda a 1 000 K con la que se tiene a 100 K. Comente su respuesta.

20-27. Considere la distribución espectral de la energía solar que se presenta en el Recuadro 17-1. La potencia que incide en cada metro cuadrado de la Tierra entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2 es el área bajo



la curva entre esas longitudes de onda. Utilice la figura del Recuadro 17-1 para estimar la potencia incidente por metro cuadrado entre (a) 400 y 500 nm y (b) 500 y 600 nm.

20-28. Considere una rejilla de difracción que opera con ángulo de incidencia de 40° en la Fig. 20-14.

(a) ¿Cuántas líneas por centímetro deben grabarse en la rejilla si el ángulo de difracción de primer orden es de 30° para una radiación de 600 nm (visible)?

(b) Conteste la misma pregunta para radiación infrarroja de 1 000 cm^{-1}.

20-29. El espesor de una celda para espectroscopía de infrarrojo puede medirse contando las *franjas de interferencia* (ondulaciones en el espectro de transmisión). El espectro que se ilustra presenta 30 máximos de interferencia entre 1 906 y 698 cm^{-1}, que se obtuvieron al colocar una celda vacía de KBr en un espectrofotómetro.

Las franjas se producen porque la luz que se refleja del compartimiento de la celda interfiere constructiva o negativamente con el haz no reflejado (véase la figura siguiente).

Si el haz reflejado recorre una distancia extra λ, interferirá constructivamente con el haz no reflejado. Si el trayecto óptico de la reflexión es $\lambda/2$, ocurre interferencia destructiva. Por consiguiente, se producen picos cuando $m\lambda = 2b$, y valles cuando $m\lambda/2 = 2b$, donde m es un entero. Puede demostrarse que el espesor de la celda está dado por

$$b = \frac{N}{2n} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{N}{2n} \cdot \frac{1}{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}$$

donde se producen N máximos entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2. Calcule el espesor de celda que da por resultado las franjas de interferencia en la gráfica anterior de transmitancia porcentual contra número de onda.

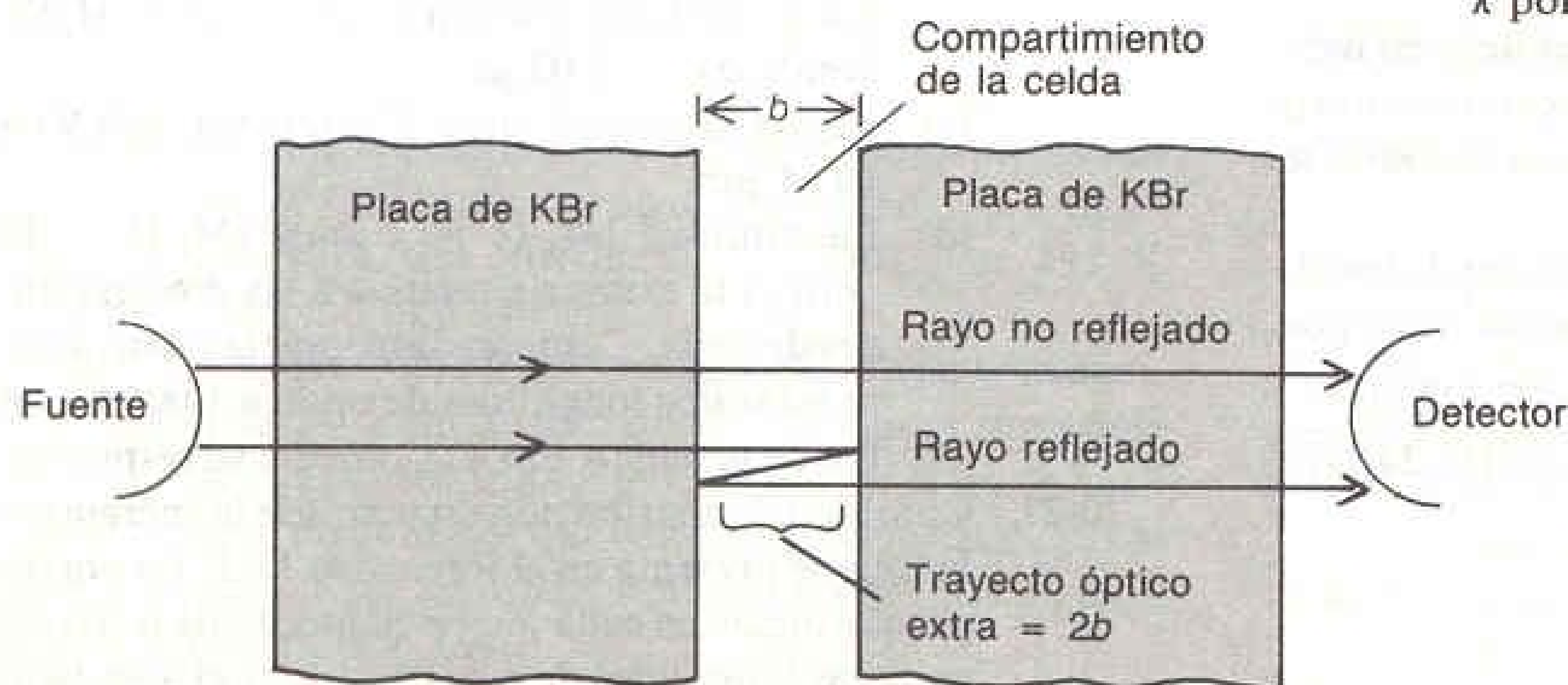
20-30. Una medida con relación señal-ruido de 100/1 puede considerarse una señal (S) con 1% de incertidumbre (e). Es decir, la medida es $S \pm e = 100 \pm 1$.

(a) Utilice las reglas de propagación de la incertidumbre para demostrar que si se suman dos de estas señales el resultado es: señal total = $200 \pm \sqrt{2}$, lo que da una relación señal-ruido de $200/\sqrt{2} = 141/1$.

(b) Demuestre que si se suman cuatro de estas medidas, la relación señal-ruido se incrementa a 200/1.

(c) Demuestre que promediar n medidas incrementa la relación señal-ruido en un factor de $\sqrt{n}$ respecto al valor para una medida.

20-31. Suponga que se tiene un espectro con ruido que se digitaliza cada 0.01 cm^{-1} en el intervalo de 1 800 a 1 850 cm^{-1} y no hay absorción de la muestra en esta región. Escriba los pasos que serían necesarios para calcular el ruido medio cuadrático. Para este propósito, promedie respecto al número de onda en lugar de la longitud de onda. Esto es, sustituya λ por $\tilde{\nu}$ (no $1/\tilde{\nu}$) en la ecuación 20-23.



21 Espectroscopía Átomica

La mayoría de las sustancias se descomponen en átomos en fase gaseosa cuando se calientan a una temperatura suficientemente alta. A diferencia de los espectros ópticos de la materia condensada, los espectros de dichos átomos consisten en líneas muy estrechas. Por ejemplo, el espectro de un complejo de hierro en solución típicamente tiene bandas anchas, cada una de 100 nm de anchura, pero el espectro de Fe gaseoso está constituido por una serie de líneas agudas, cuya anchura natural es <0.01 nm (Fig. 21-1). Este espectro proviene de transiciones entre estados electrónicos del átomo de Fe. Cada elemento tiene su propio espectro característico. Como estas líneas son tan estrechas, normalmente hay poca superposición entre los espectros de los diferentes elementos en la misma muestra.

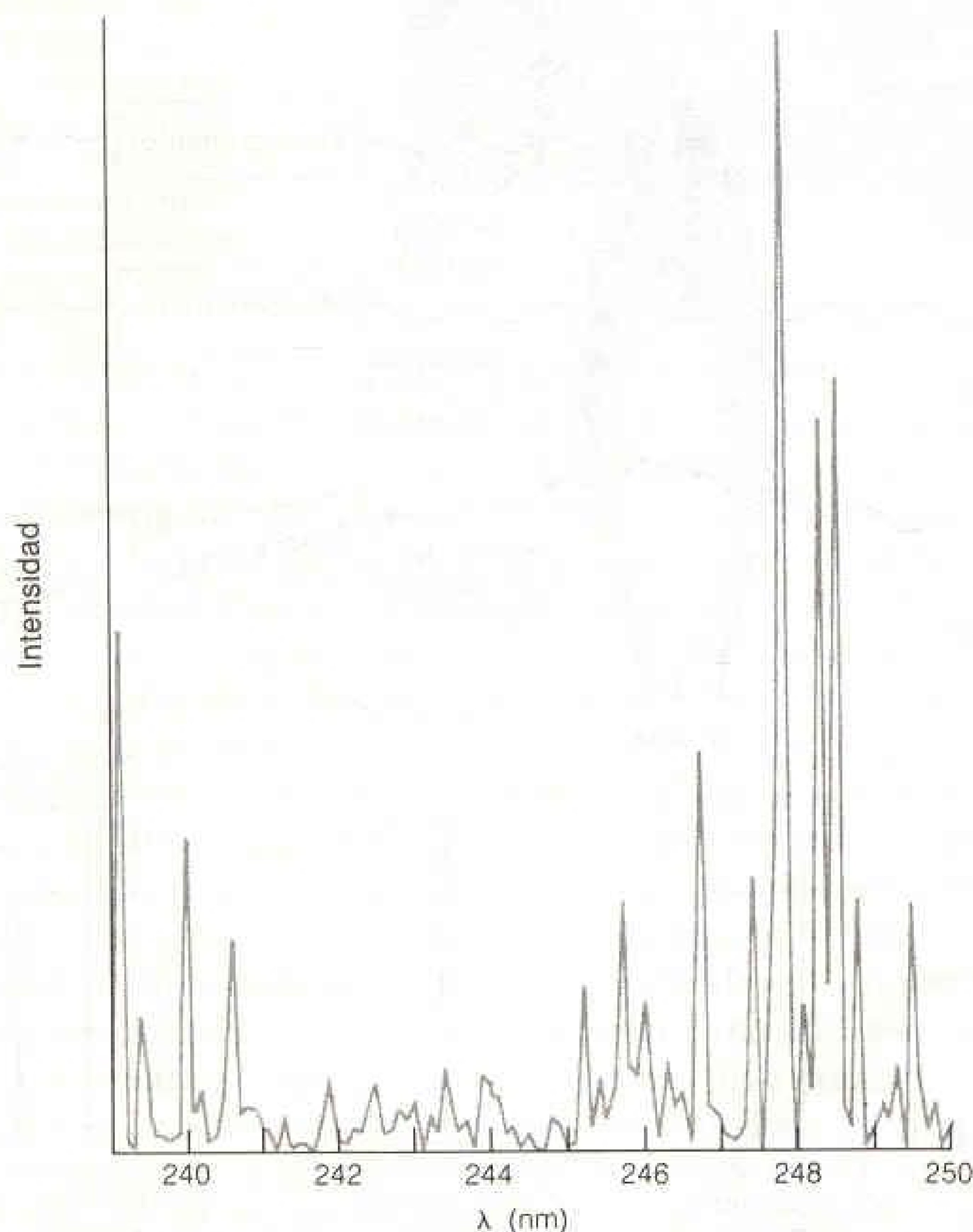


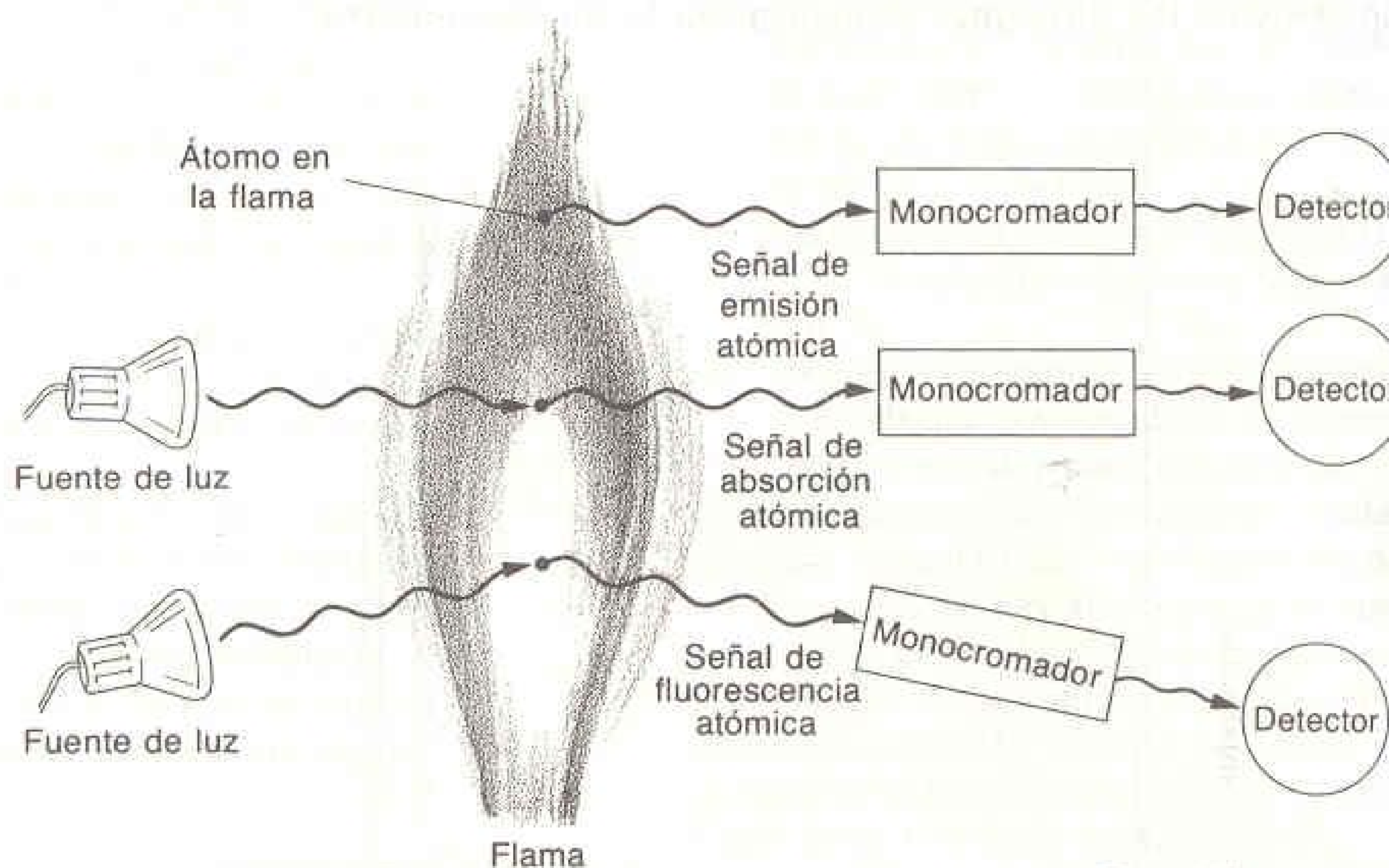
Figura 21-1
Pequeña porción del espectro de una lámpara de Fe de cátodo hueco, que muestra una serie de líneas estrechas características de átomos gaseosos. El ancho de las líneas de este espectro se incrementó artificialmente con el monocromador, cuyo ancho de banda es de 0.08 nm.

En la *espectroscopía atómica,* las muestras se vaporizan a muy altas temperaturas, y las concentraciones de átomos seleccionados se determinan midiendo la absorción o la emisión en sus longitudes de onda características. Debido a su alta sensibilidad y a la facilidad con la cual muchas muestras pueden analizarse, la espectroscopía atómica ha llegado a ser una de las principales herramientas de la química analítica, especialmente en el medio industrial. Es común determinar concentraciones de analito en niveles de partes por millón, y en algunos casos se determinan en niveles de partes por mil millones (ppb). Para el análisis de los constituyentes mayores de una muestra problema, ésta suele diluirse a fin de reducir las concentraciones al nivel de partes por millón. La espectroscopía atómica no es tan exacta como algunos métodos de vía húmeda, ya que raras veces su precisión es mayor de 1 a 2%. El equipo es costoso, pero se obtiene fácilmente.

La unidad ppm (partes por millón) quiere decir microgramos de soluto por gramo de solución. Puesto que la densidad de soluciones acuosas diluidas es cercana a 1 g/mL, ppm se usa a menudo como μg/mL. Una concentración de 1.00 ppm de Fe corresponde a 1.00×10^{-6} g Fe/mL = 1.79×10^{-5} M

21-1 ABSORCIÓN, EMISIÓN Y FLUORESCENCIA

En la espectroscopía molecular ordinaria se mide la absorbancia de una muestra que se coloca en el haz de luz. Alternativamente, la muestra se radia, y su luminiscencia (fluorescencia o fosforescencia) se mide en una dirección perpendicular al haz incidente. Estos dos experimentos pueden efectuarse con vapor atómico (Fig. 21-2). Además, a las altas temperaturas del vapor muchos átomos se encuentran en estados electrónicos térmicamente excitados. Pueden emitir fotones en forma espontánea y regresar a estados de menor energía. Por lo tanto, la espectroscopia



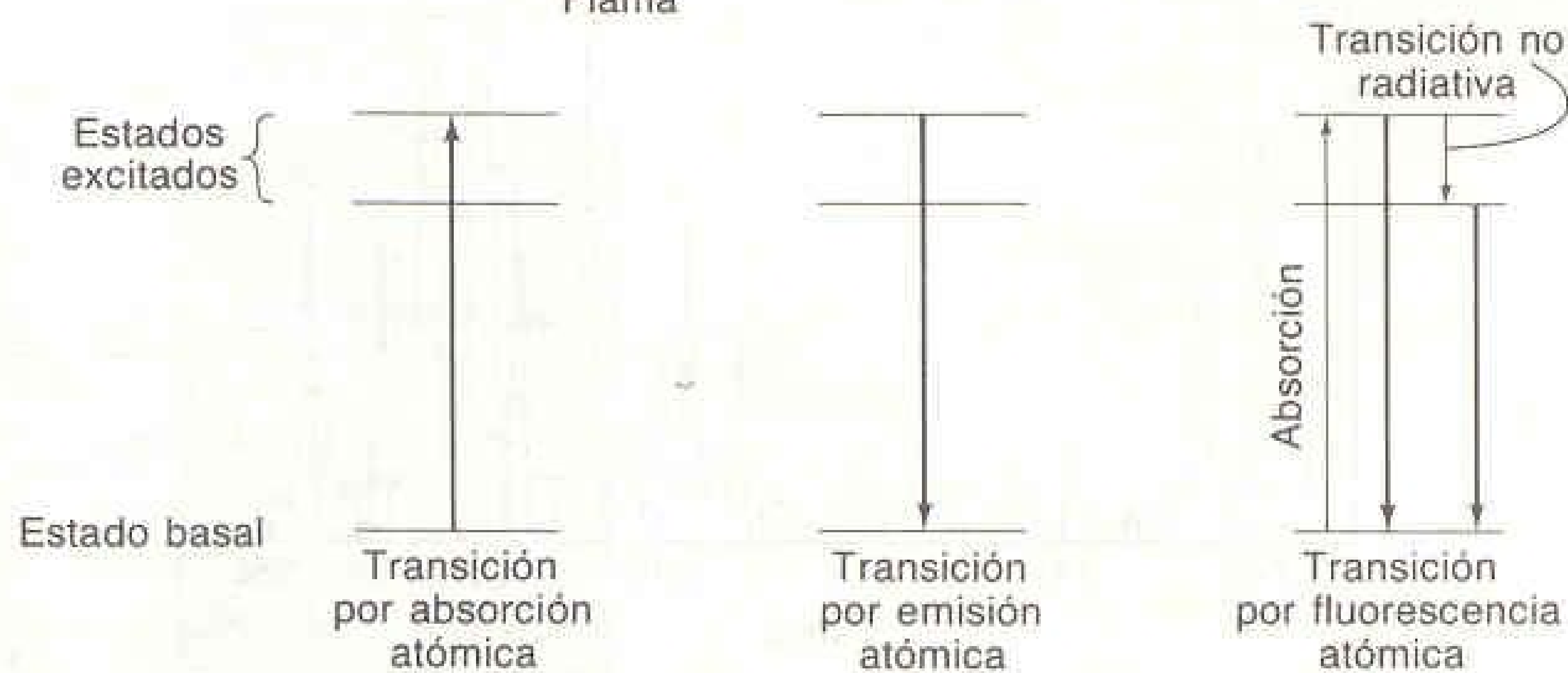
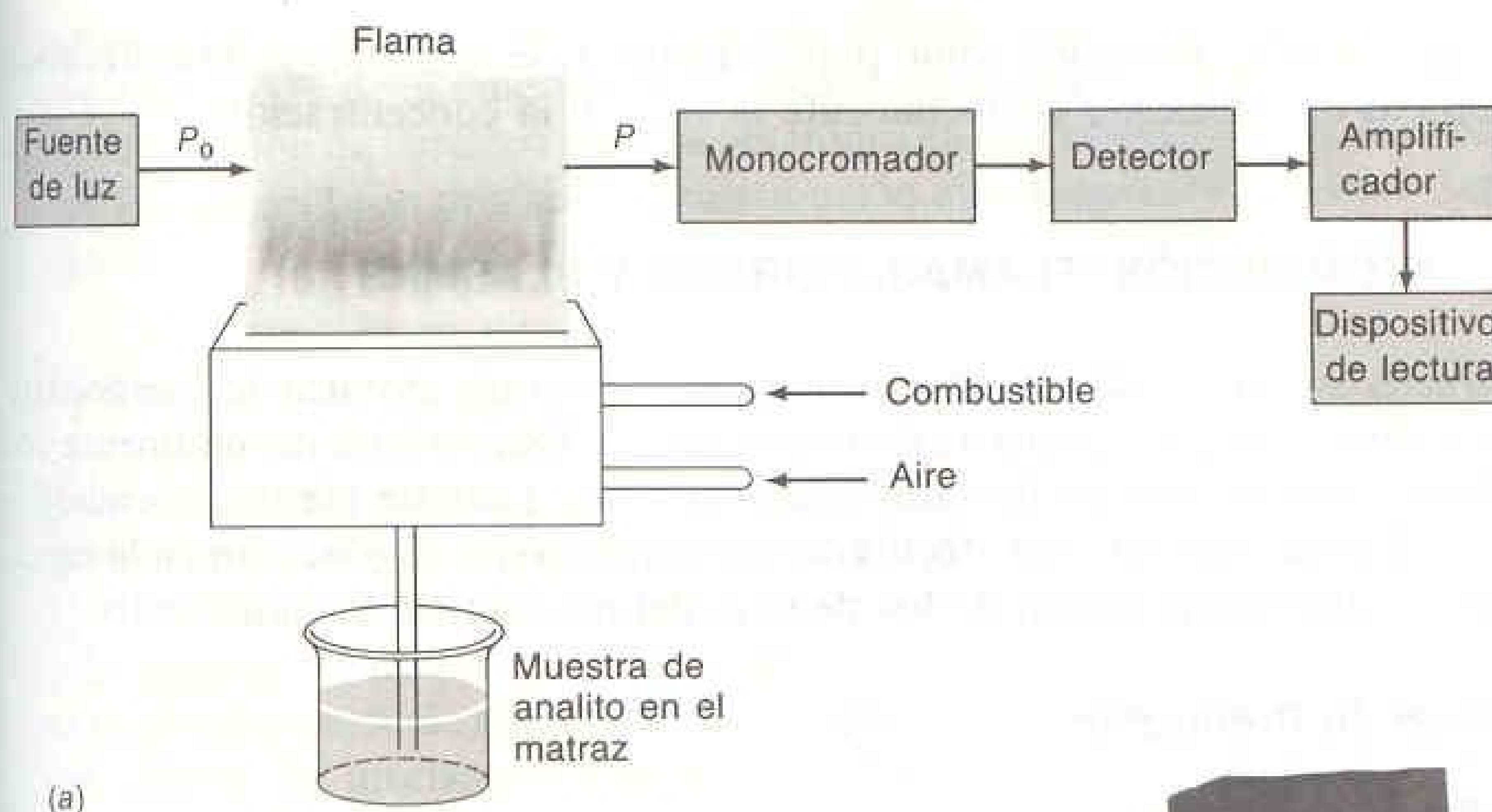


Figura 21-2
Esquema de la absorción, la emisión y la fluorescencia atómicas, en las que se emplean átomos en una flama. En la absorción atómica los átomos absorben parte de la luz de la fuente, y la luz no absorbida llega al detector. La emisión atómica proviene de átomos que se encuentran en estado excitado debido a la elevada energía térmica de la flama. Para la fluorescencia atómica el átomo debe ser excitado primero por absorción de radiación. El átomo puede emitir la misma longitud de onda que absorbió, o bien puede caer a otros estados y emitir otras longitudes de onda.



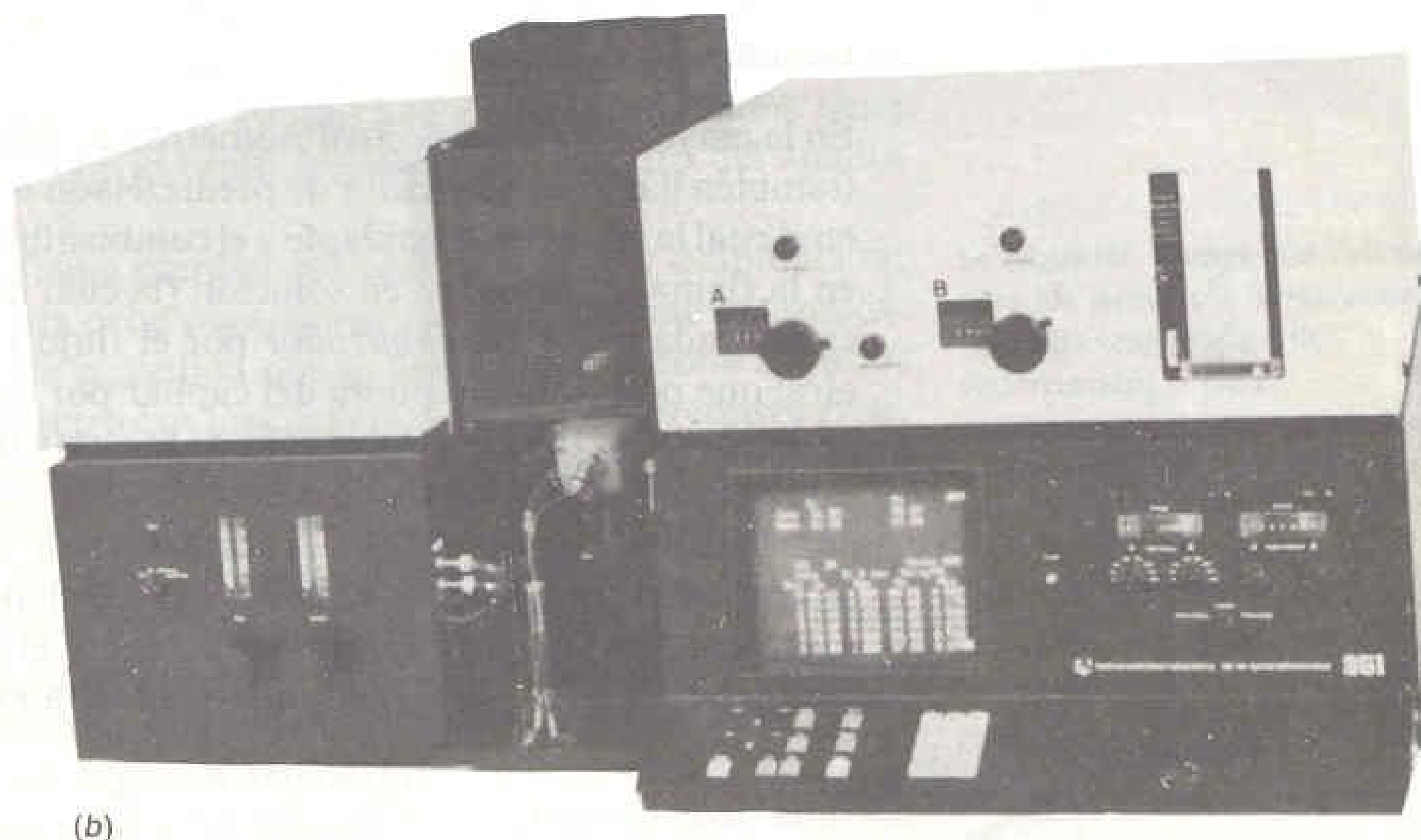


Figura 21-3
(a) Esquema de un espectrómetro de absorción atómica. (b) Fotografía de un instrumento de absorción y emisión atómicas de calidad para investigación. La muestra en el matraz se aspira hacia el mechero, que se encuentra detrás de la rejilla metálica. Las válvulas de la izquierda controlan el gasto de los gases combustible y oxidante. Los mandos de la derecha se utilizan para seleccionar las longitudes de onda, el ancho de banda del monocromador y los modos de observación. Los resultados aparecen en la pantalla o en una impresora. [Cortesía de Instrumentation Laboratory, Wilmington, Mass.]

atómica comprende tres clases, designadas comúnmente *de absorción, de fluorescencia y de emisión*. Con los instrumentos actuales es posible realizar experimentos de absorción y de emisión con la misma facilidad. El equipo para **espectroscopía atómica de fluorescencia,** técnica potencialmente miles de veces más sensibles que las técnicas de absorción y de emisión, no se utiliza todavía en forma generalizada.

Espectroscopía atómica:

1. de absorción
2. de emisión (de luminiscencia desde un estado excitado térmicamente poblado)
3. de fluorescencia (luminiscencia que sigue a la absorción de radiación)

El equipo para la **espectroscopía atómica de absorción** se muestra en la Fig. 21-3. La muestra líquida se aspira hacia una flama (o llama) con temperatura de 2 000 a 3 000 K. La muestra se **atomiza** (se separa en átomos) en la flama, la cual corresponde a la celda de la espectrofotometría ordinaria. El trayecto óptico de la flama suele ser de 10 cm. Para medir la absorbancia de luz producida por átomos de Fe en la llama, en la fuente de radiación se utiliza un cátodo hecho de Fe. Esta fuente emite luz con las frecuencias características de los átomos de hierro. El resto del aparato no es muy distinto de un espectrofotómetro ordinario.

La **espectroscopía atómica de emisión** es fundamentalmente lo mismo que la espectroscopía atómica de absorción. La diferencia es que no se necesita una fuente de luz. Algunos de los átomos en la flama son promovidos a estados electrónicos excitados por colisión con otros átomos. Los átomos excitados emiten su radiación característica al regresar a su estado basal (fundamental). En la espectroscopía atómica de emisión, la intensidad de la emisión de un elemento a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del elemento en la mues-

La emisión atómica requiere equipo similar al de la absorción atómica, pero en aquélla no se usa lámpara.

tra. Tanto para la absorción como para la emisión, se usan curvas de calibración con objeto de relacionar correctamente la señal y la concentración.

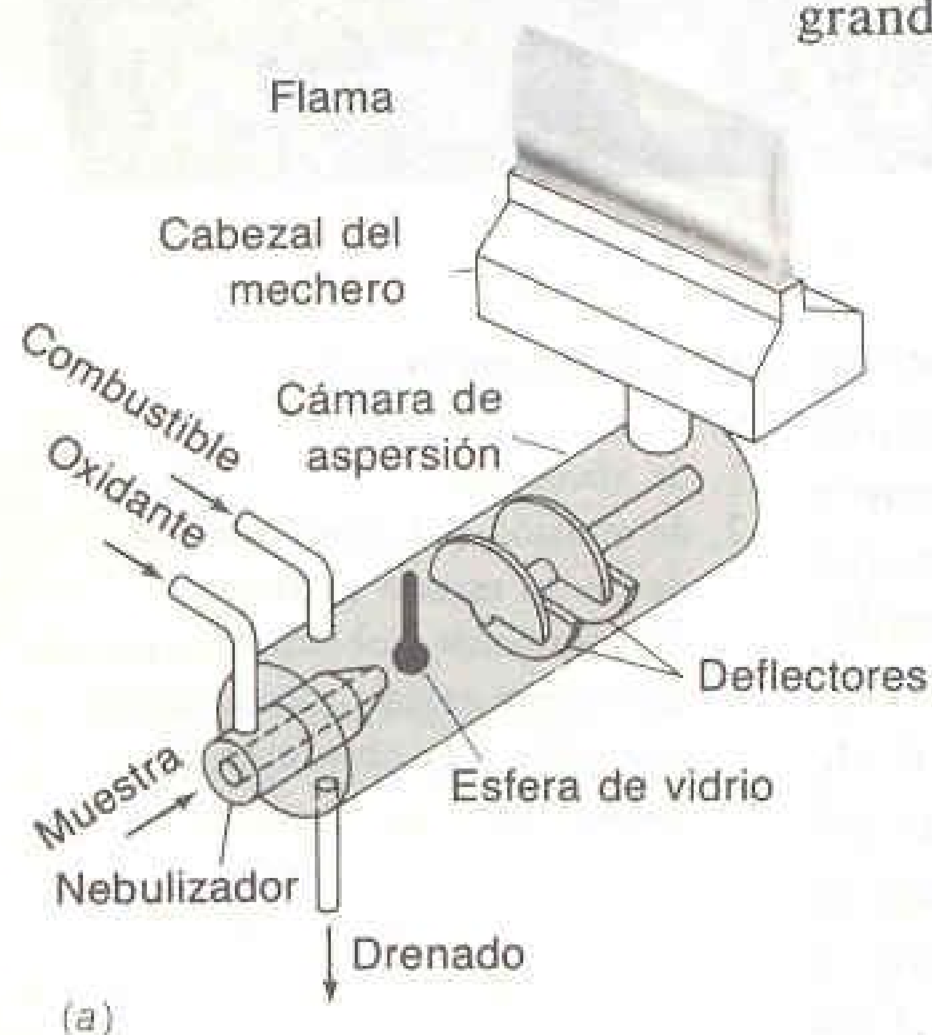
21-2 ATOMIZACIÓN: FLAMAS, HORNOS Y PLASMAS

La característica esencial que diferencia la espectroscopía atómica de la espectroscopía ordinaria es que la muestra debe atomizarse. Esto se hace normalmente con una flama, con un horno calentado eléctricamente, o con un plasma de radiofrecuencia. La sensibilidad y los efectos de interferencia que se observan en la espectroscopía atómica dependen de los detalles del método de calentamiento.

Mechero de Premezcla

Nebulización

En la mayoría de los espectrofotómetros atómicos se usa un **mechero de premezcla** (también llamado quemador de premezclado o de premix) como el de la Fig. 21-4, en el cual la muestra, el oxidante y el combustible se reúnen antes de su introducción en la flama. La muestra en solución (la cual no necesariamente debe ser acuosa) es aspirada hacia el *nebulizador* por el flujo rápido del oxidante (por lo común aire) que pasa sobre la punta del capilar por donde circula la muestra. El líquido se divide en un fino aerosol al salir de la punta del nebulizador. El aerosol se dirige a gran velocidad contra una esfera de vidrio, sobre la cual las gotas se dividen en partículas más pequeñas. La formación de partículas obtenida de esta manera se denomina **nebulización.** El aerosol, el oxidante y el combustible deben atravesar luego una serie de obstáculos que favorecen el mezclado y evitan que pasen gotas grandes de líquido. El líquido que se colecta en la parte inferior de la cámara de



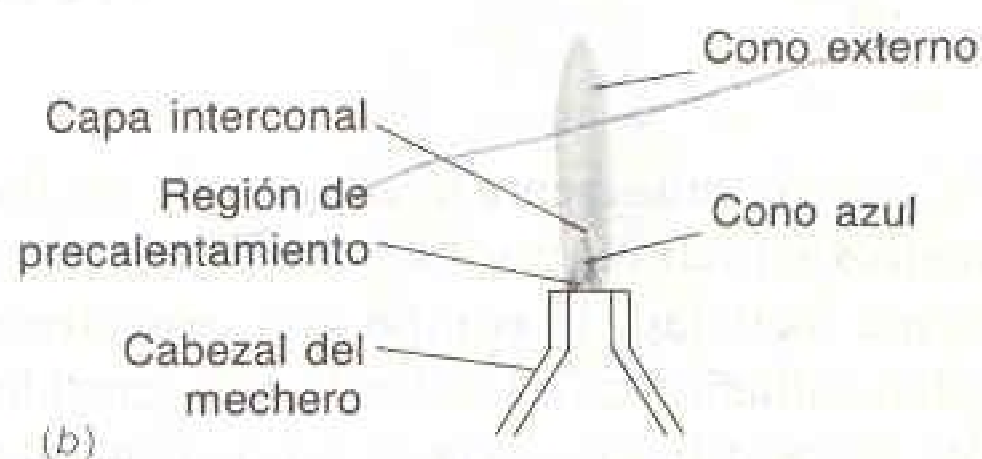
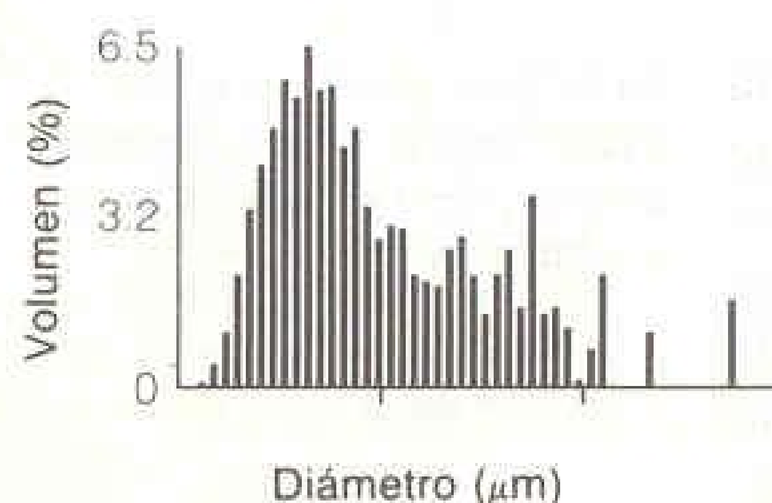
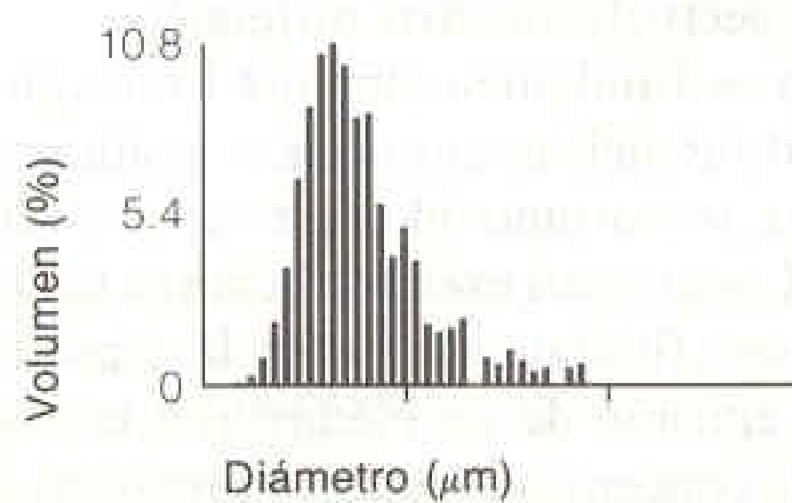


Figura 21-4
(a) Diagrama de un mechero de premezcla. (b) Vista del extremo de la flama.





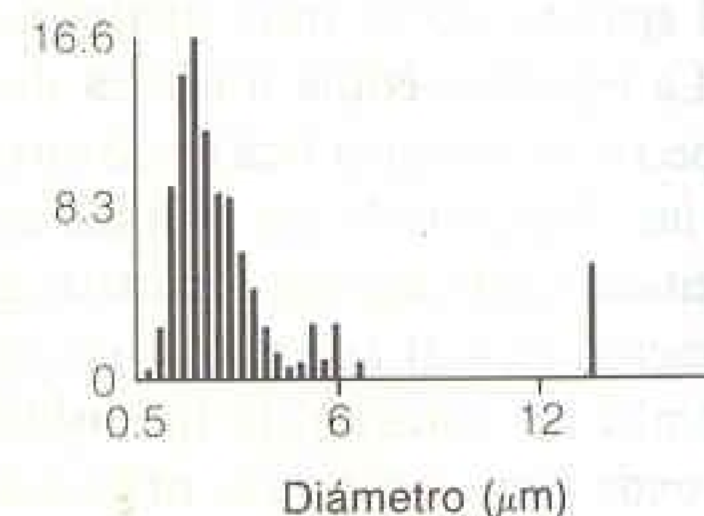


Figura 21-5
Distribución de los tamaños de gota producidos por diferentes tipos de nebulizadores. [De R. H. Clifford, I. Isñii, A. Montaser, y G. A. Meyer, *Anal. Chem.*, **62**, 390 (1990).]

aerosol se elimina por drenado. Sólo una neblina muy fina que contiene aproximadamente el 5% de la muestra inicial alcanza la flama. En la Fig. 21-5 se muestra la distribución de tamaños de gota obtenidos en tres tipos distintos de nebulizadores. En general, son deseables la distribución más angosta de tamaños y el menor tamaño.

La Flama

La combinación más común de combustible y oxidante es la de acetileno y aire, la cual produce una flama con temperatura de ~2 400 a 2 700 K. En la Tabla 21-1 se enumeran otros combustibles y oxidantes. Cuando se requiere una flama más caliente, se utiliza la combinación acetileno-óxido nitroso. En la Fig. 21-4 se muestra el perfil de una flama. El gas que entra a la región de precalentamiento del cabezal del mechero se calienta por conducción y por radiación proveniente de la zona de reacción primaria (el cono azul). La combustión se completa en el cono externo, donde el aire circundante es atraído a la flama. Cada flama tiene su propio espectro de emisión, y por lo tanto enmascara el espectro del analito en ciertas regiones.

Los solventes orgánicos que tienen menor tensión superficial que el agua son excelentes para la espectroscopía atómica porque forman gotas muy pequeñas, lo que significa mayor eficiencia en la atomización de la muestra.

Las gotas que penetran en la flama pierden primero su agua por evaporación; después, lo que queda de la muestra debe vaporizarse y descomponerse en átomos. Muchos elementos forman óxidos a medida que ascienden por el cono externo. Los óxidos no tienen el mismo espectro que los elementos libres que los constituyen, de manera que la señal atómica que resulta es menos intensa. Si la flama se mantiene relativamente rica en combustible (flama "reductora" o "rica"), hay un exceso de especies carbonadas, las cuales pueden reducir los óxidos metálicos y por tanto incrementar la sensibilidad. Lo contrario de una flama reductora es una flama "oxidante" ("pobre"), la cual contiene exceso de oxidante y es más caliente que una flama reductora. En el análisis de diferentes elementos, se recomienda el uso de flamas oxidantes o reductoras según se requiera.

Se requieren flamas más calientes para los elementos *refractarios* (con alta temperatura de vaporización) o para descomponer especies como los óxidos metálicos que se forman durante el paso por la flama.

La posición en la flama a la cual se observa un máximo de absorción o de emisión atómica depende del elemento que se mide así como del gasto (velocidad de flujo) de muestra, combustible y oxidante. En la Fig. 21-6 se presenta un perfil de emisión de átomos de Ca en una flama de cianógeno (N≡C—C≡N)/oxígeno. La disminución de la intensidad a altos gastos se atribuye al enfriamiento de la flama por el agua de la muestra. Cada elemento tiene sus perfiles propios de absorción y

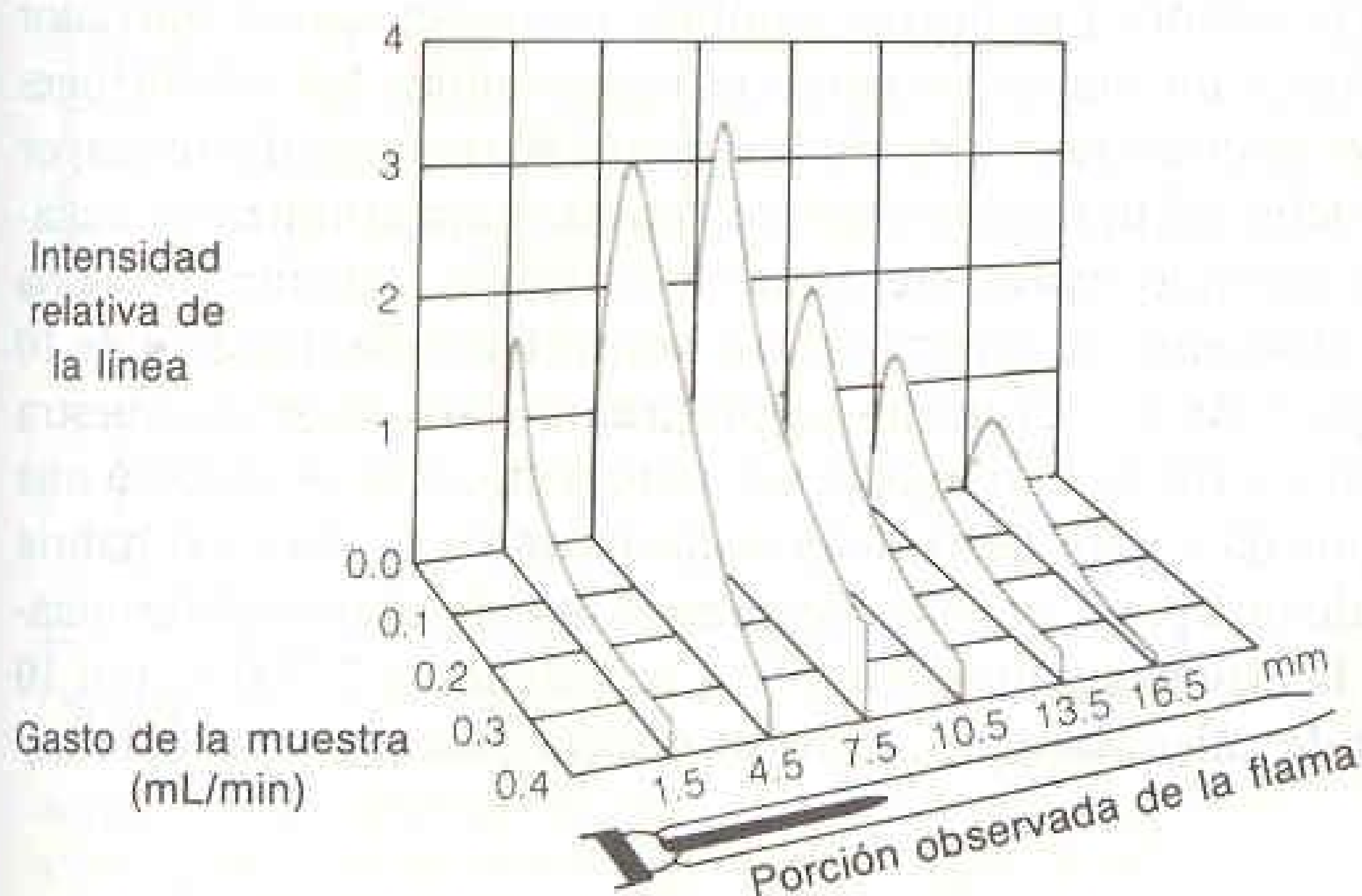


Figura 21-6
Perfil de la línea de emisión de Ca en una flama cianógeno-oxígeno. [K. R. E. Thiers, B. L. Vallee y M. R. Baker, *Anal. Chem.*, **31**, 2039 (1959).]

Tabla 21-1
Temperaturas máximas de flamas

Combustible	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno	Aire	2 400-2 700
Acetileno	Óxido nitroso	2 900-3 100
Acetileno	Oxígeno	3 300-3 400
Hidrógeno	Aire	2 300-2 400
Hidrógeno	Oxígeno	2 800-3 000
Cianógeno	Oxígeno	4 800

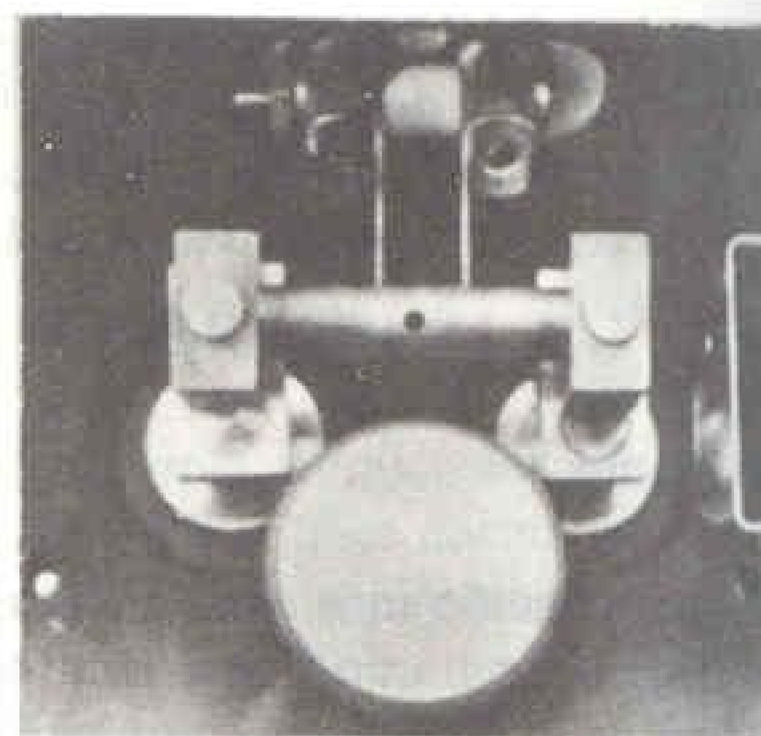


Figura 21-7
Fotografía de un horno de barra de grafito con calentamiento eléctrico que se usa para espectroscopia atómica en lugar de una flama. La luz pasa a lo largo del horno (~38 mm en este caso), y la muestra se inyecta a través del orificio que se encuentra en la parte superior. [Cortesía de Instrumentation Laboratory, Wilmington, Mass.]

de emisión. El gasto de muestra, combustible y oxidante, así como el nivel al cual se observa la flama, pueden optimizarse para cada elemento.

Hornos

Los hornos proporcionan mayor sensibilidad y requieren menos muestra que las flamas, pero tienen menor precisión.

Los hornos calentados eléctricamente presentan mayor sensibilidad de la que es posible en los métodos a la flama, y requieren menor volumen de muestra. En la Fig. 21-7 se presenta un horno de grafito colocado en el haz de un espectrómetro. Se inyecta entre 1 μL y 100 μL de muestra en el horno a través del orificio central. En cada extremo del horno se encuentra una ventana transparente para el haz de luz. La temperatura máxima para un horno de grafito es de unos 3 000°C.

Un horno de grafito tiene mayor sensibilidad porque la muestra completa se confina en el paso de la luz por unos cuantos segundos. En la espectroscopía de flama, la muestra está muy diluida después de la nebulización, y permanece sólo una fracción de segundo en el paso de la luz mientras va ascendiendo por la flama. Las flamas requieren asimismo un volumen mucho mayor de muestra, debido a que ésta fluye constantemente en la flama. Mientras que para el análisis a la flama se requieren 1 o 2 mL, para un horno es adecuado incluso 1 μL. En un caso extremo en el que sólo se disponía de volúmenes del orden de nanolitros de líquido de los túbulos renales obtenido por micropunción, se ideó un método para entregar de manera reproducible volúmenes de 0.1 nL a un horno de grafito para análisis de Na y K.†

El operador debe determinar la temperatura y el tiempo apropiados para cada etapa del análisis. Una vez que se establece un programa, éste puede aplicarse a un gran número de muestras similares.

Los hornos operados manualmente tienen menor precisión de la que puede obtenerse a la flama. La reproducibilidad raras veces es mayor de 5 a 10% cuando la muestra se introduce a mano, aunque la inyección automatizada de la muestra mejora enormemente la precisión. Los hornos también requieren que el operador sea más hábil y que se haga un mayor esfuerzo por determinar las condiciones adecuadas para cada tipo de muestra. La razón por la que se requiere de un mayor esfuerzo es que el horno debe calentarse en tres o más etapas para atomizar adecuadamente la muestra. Por ejemplo, para determinar hierro en la ferritina, proteína almacenadora de dicho elemento, se inyectó en un horno frío una muestra de 10 μL que contenía ~0.1 ppm de Fe. El horno se programó para secar la muestra a 125°C durante unos 20 s a fin de eliminar el solvente. Entonces se efectuó una calcinación a 1 200°C por 60 s para destruir la materia orgánica, la cual habría podido crear por otro lado una gran cantidad de humo e interferir en la determinación de Fe. Por último, la atomización se completó calentando a 2 700°C por 10 s. Durante este periodo de calentamiento, la absorbancia alcanza un máximo y

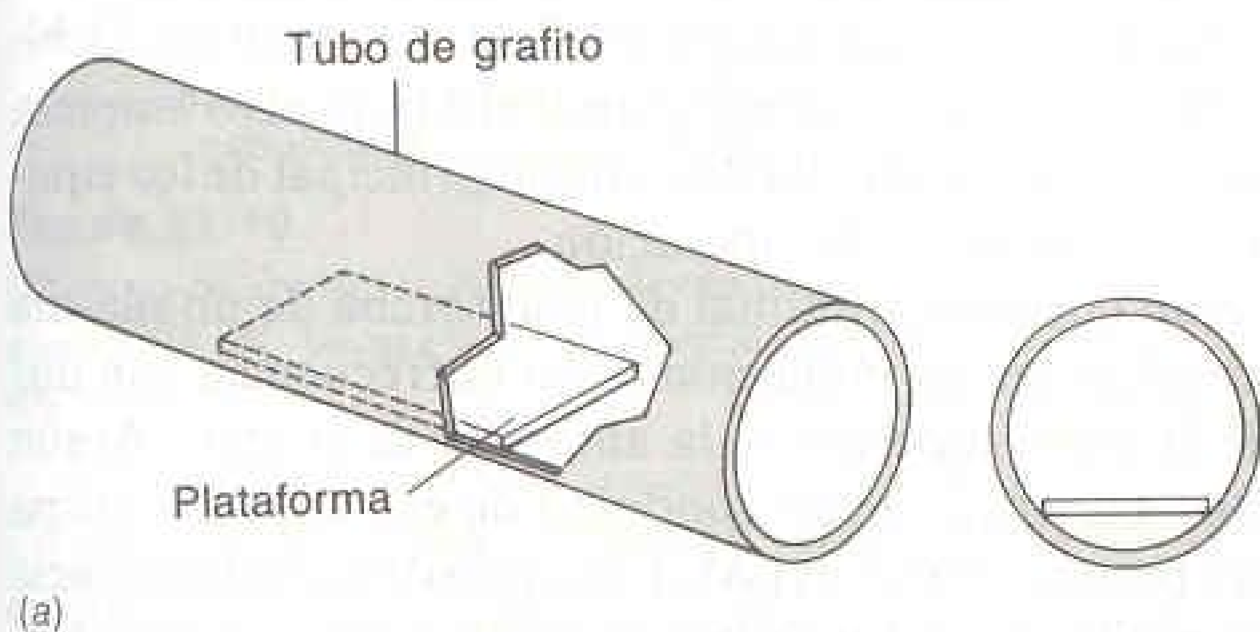
Como una manera de incrementar ligeramente la señal del analito se ha recomendado un enfriamiento a temperatura ambiente después de calcinar y antes de la atomización. En algunos casos el enfriamiento reduce o elimina interferencias que no pueden controlarse de otra forma.

† L. A. Nash, L. N. Peterson, S. P. Nadler y D. Z. Levine, *Anal. Chem.*, **60**, 2413 (1988).

disminuye conforme el Fe escapa del horno por evaporación. Como señal analítica se toma la absorbancia máxima que se mide en un registrador, o la absorbancia integrada en función del tiempo. Es importante registrar el proceso con un registrador o un osciloscopio, porque también se observan señales procedentes del humo calentado al rojo durante la última parte de la atomización. Un operador experto debe ser capaz de interpretar qué señal se debe a la muestra y cuáles provienen de otros efectos.

Se obtienen mejores resultados cuando en el horno de grafito se coloca una pequeña base llamada *plataforma de L'vov* (Fig. 21-8a). Puesto que la temperatura de la muestra situada sobre la plataforma es menor que la temperatura creciente de las paredes del horno, el analito no se vaporiza sino hasta que las paredes han alcanzado una temperatura constante (Fig. 21-8b). En condiciones de temperatura constante en el horno, el área bajo la curva de señal en función del tiempo es una medida fiable de la cantidad total de analito vaporizado de la muestra. Con esta técnica se necesitan velocidades de calentamiento de 2 000°C/s.

A veces la temperatura necesaria para calcinar la **matriz** de la muestra (el medio que contiene al analito) también ocasiona la evaporación del analito. La adición de **modificadores de matriz** apropiados puede retardar dicha evaporación hasta que la matriz se haya calcinado por completo. El efecto de un modificador de matriz como el $Mg(NO_3)_2$ en la determinación de Mn se muestra en la Fig. 21-9. Un



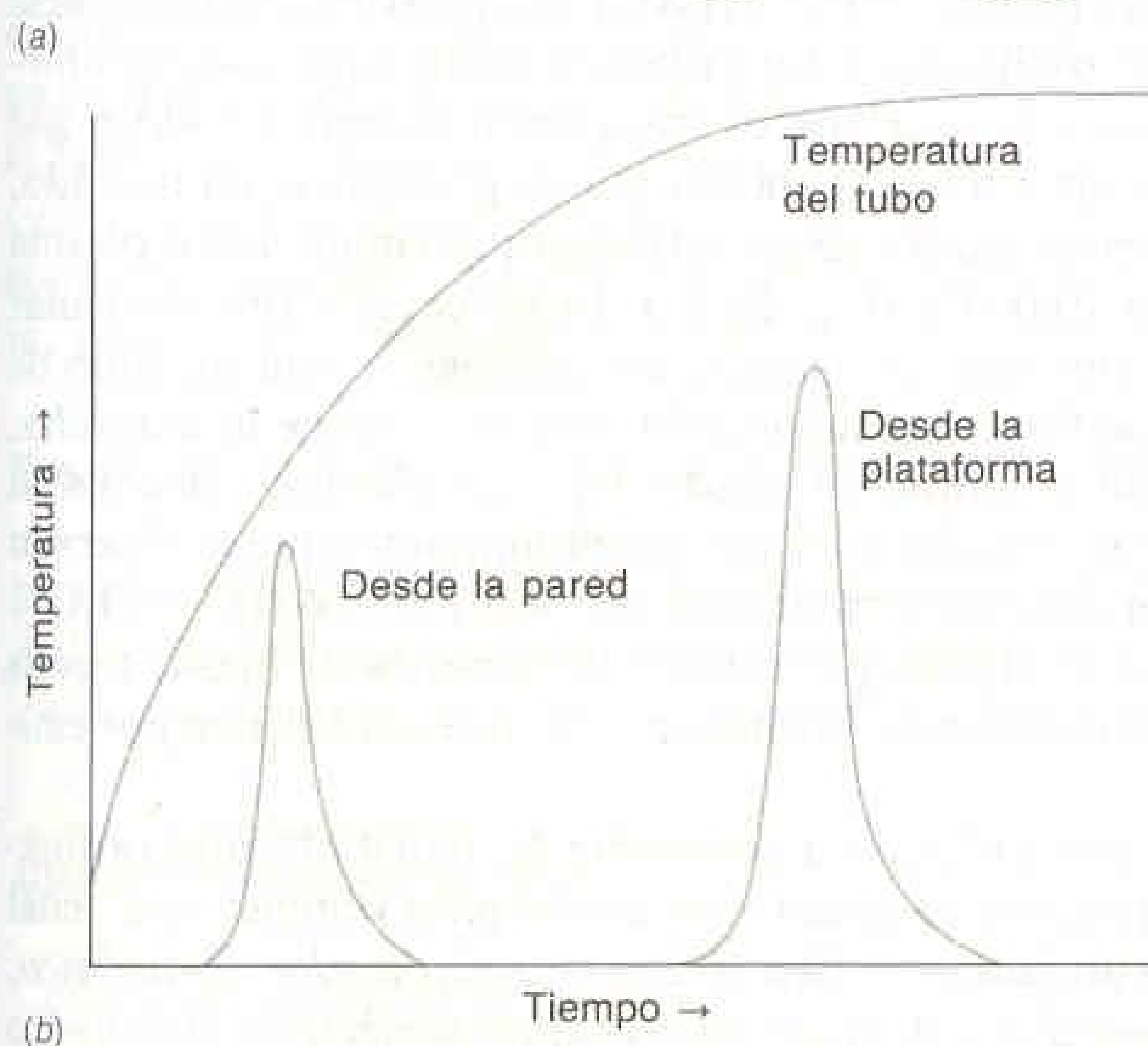


Figura 21-8
(a) Plataforma de Lvov en un horno de grafito. (b) Perfil de calentamiento en el que se comparan la vaporización del analito desde la pared y desde la plataforma. [W. Slavin, *Anal. Chem.*, **54**, 685A (1982).]

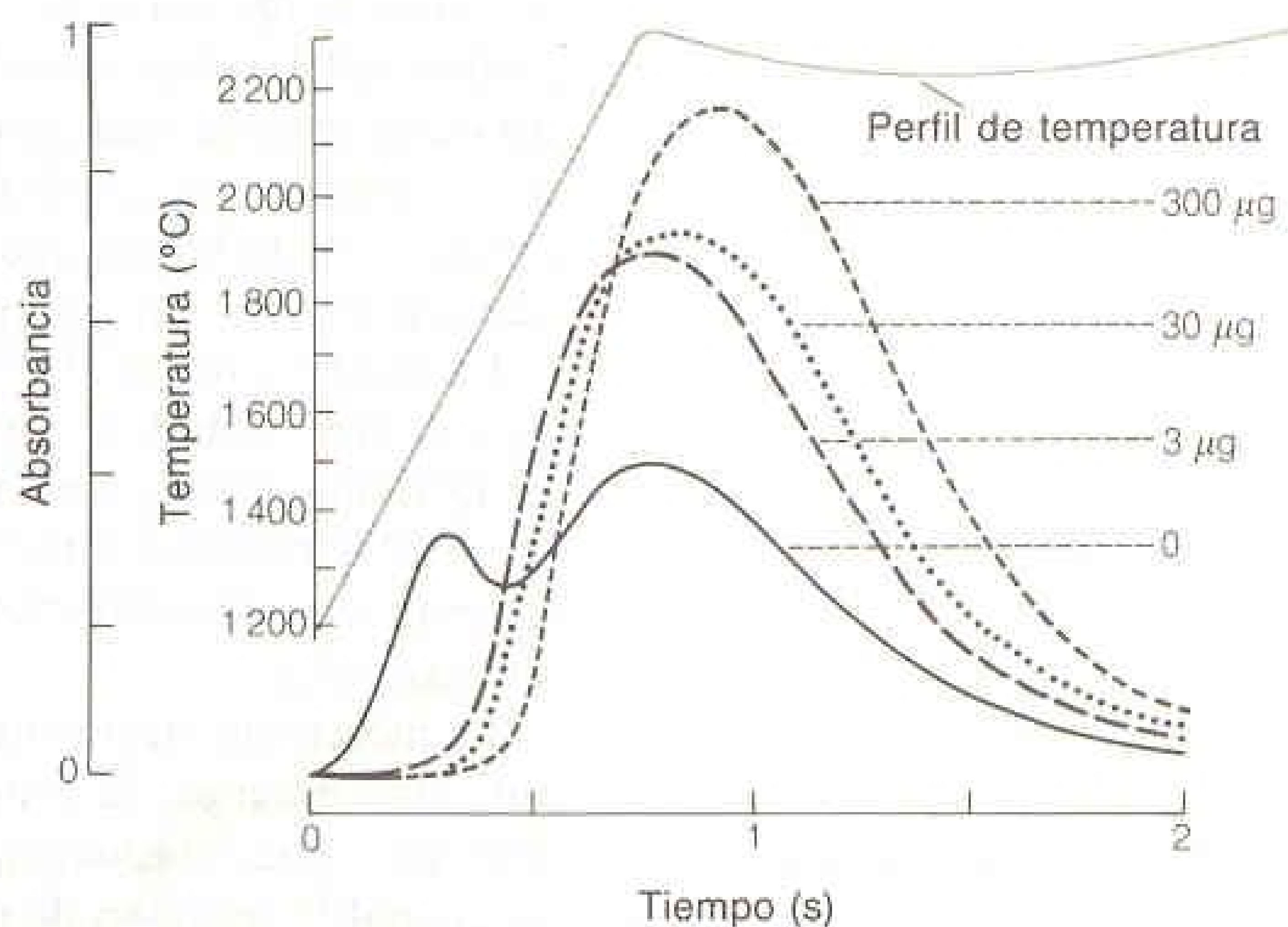


Figura 21-9
Efecto de la adición del modificador de matriz $Mg(NO_3)_2$ (0 a 300 μg) sobre la señal de 0.4 ng de Mn. [W. Slavin, *Anal. Chem.*, **54**, 685A (1982).]

modificador consistente en una mezcla de $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ permite incrementar de 800 a 1 400°C la temperatura de una mezcla que contiene Sn sin que se evapore el analito a base de estaño.

Se realizó un estudio cuidadoso del efecto del $Mg(NO_3)_2$ sobre la determinación de Al.[†] A temperatura elevada, el $Mg(NO_3)_2$ se convierte en $MgO(s)$, el cual se evapora continuamente y mantiene cierta presión de vapor de $MgO(s)$. El aluminio de la muestra problema se convierte en Al_2O_3 durante el calentamiento. A una temperatura suficientemente elevada, el Al_2O_3 se descompone en Al y O, y el Al se evapora. Sin embargo, dicha evaporación se retarda mientras esté presente MgO, en virtud de la reacción

$$3MgO(g) + 2Al(s) \rightleftharpoons 3Mg(g) + Al_2O_3(s) \qquad (21\text{-}1)$$

Cuando todo el MgO se ha evaporado, la Reacción 21-1 deja de ocurrir y el Al_2O_3 finalmente se descompone y se evapora. Por este medio el modificador de matriz $Mg(NO_3)_2$ impide la evaporación del Al hasta que se alcanza una alta temperatura.

Plasma de Acoplamiento Inductivo

El **plasma de acoplamiento inductivo** es un tipo de flama que alcanza temperaturas mucho más altas que las de las flamas de combustión ordinarias, y es útil para la espectroscopía de emisión. Su alta temperatura y gran estabilidad eliminan muchas interferencias y fuentes de error que se tienen con las flamas ordinarias. Debido a estas características deseables, el plasma de acoplamiento inductivo empieza a sustituir a las flamas de mecheros ordinarios. La desventaja principal de los equipos de plasma es el costo de adquisición y de operación.

En la Fig. 21-10 se presenta un corte longitudinal de la antorcha de un plasma de acoplamiento inductivo. Una bobina de inducción de radiofrecuencia con dos espiras se coloca alrededor de la parte superior de la antorcha de cuarzo. Argón de alta pureza alimenta el plasma a través de un conducto de entrada. La chispa de una bobina de Tesla se utiliza para ionizar el gas Ar. El campo de radiofrecuencia de gran potencia (27 MHz) que oscila alrededor de la bobina de carga acelera inmediatamente los iones Ar^+. Los iones acelerados transfieren energía a todo el gas mediante las colisiones entre los átomos. Una vez que el proceso se ha iniciado, los iones absorben del campo eléctrico la energía suficiente para mantener el plasma a una temperatura de 6 000 a 10 000 K (Fig. 21-11). Es tal el calor (en particular cerca de las bobinas) que la antorcha de cuarzo debe protegerse con un flujo de gas argón como enfriante que fluye alrededor del borde externo de la antorcha.

La mayoría de los elementos se ionizan al estado +1 en el plasma, y la emisión de los iones excitados es la señal analítica. Los iones predominantes que se observan en la flama cuando se utiliza una muestra acuosa son Ar^+, O^+, ArH^+ y H_2O^+. Es posible también muestrear el plasma por espectrofotometría de masa, y estas determinaciones son potencialmente más sensibles que las que se obtienen por emisión atómica.[*]

La mezcla puede introducirse en el plasma por medio de un nebulizador ordinario. Sin embargo, la concentración de analito necesaria para obtener una señal adecuada puede reducirse en un factor de 10 a 20 con un *nebulizador ultrasónico*, en el cual la solución de muestra se coloca en un cristal piezoeléctrico (Recuadro

[†] D. L. Styris y D. A. Redfield, *Anal. Chem.*, **59**, 2891 (1987).

[*] R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **58**, 97A (1986).

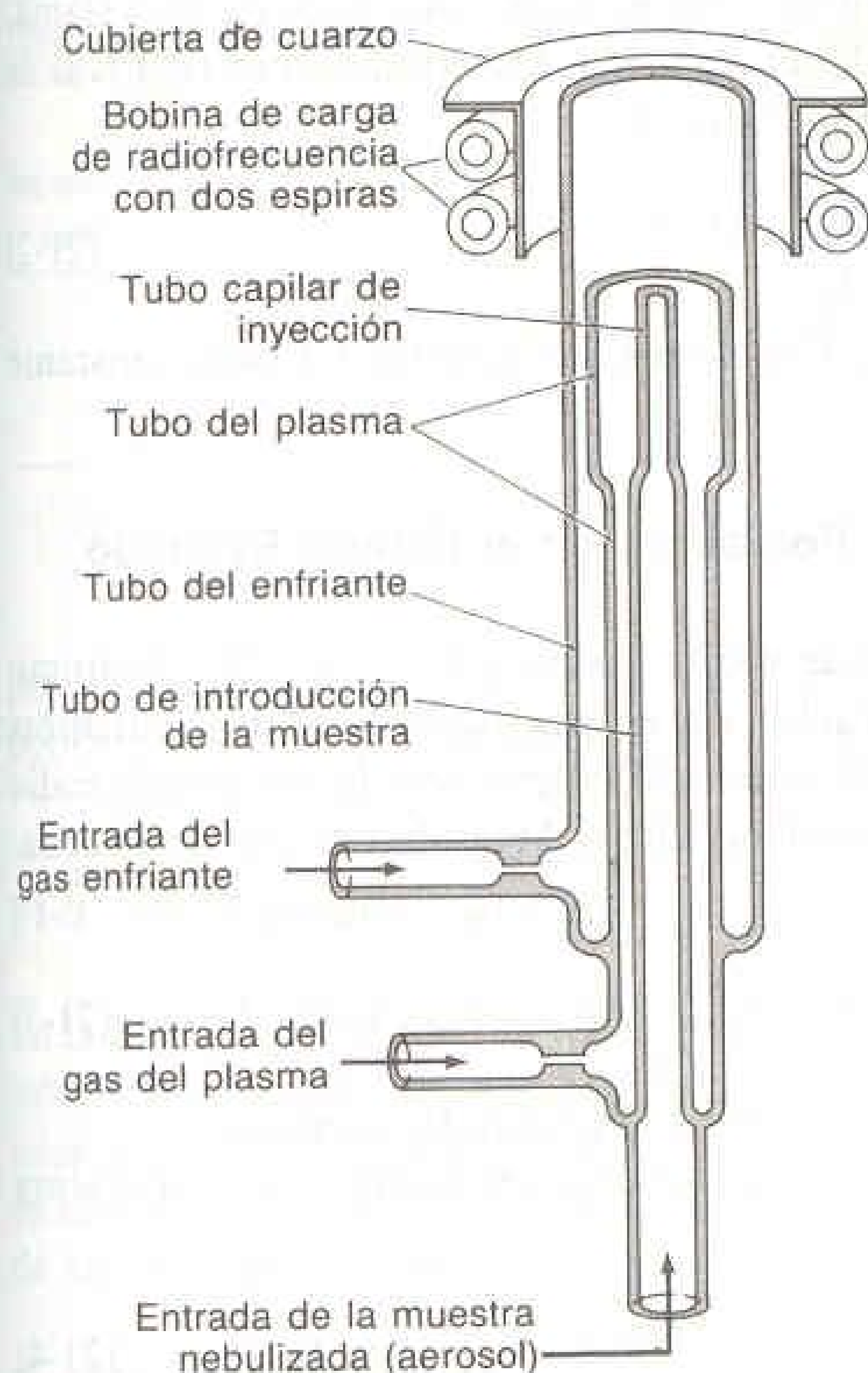


Figura 21-10
Diagrama de una antorcha para plasma de acoplamiento inductivo. [R. N. Savage y G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, **51**, 408 (1979).]

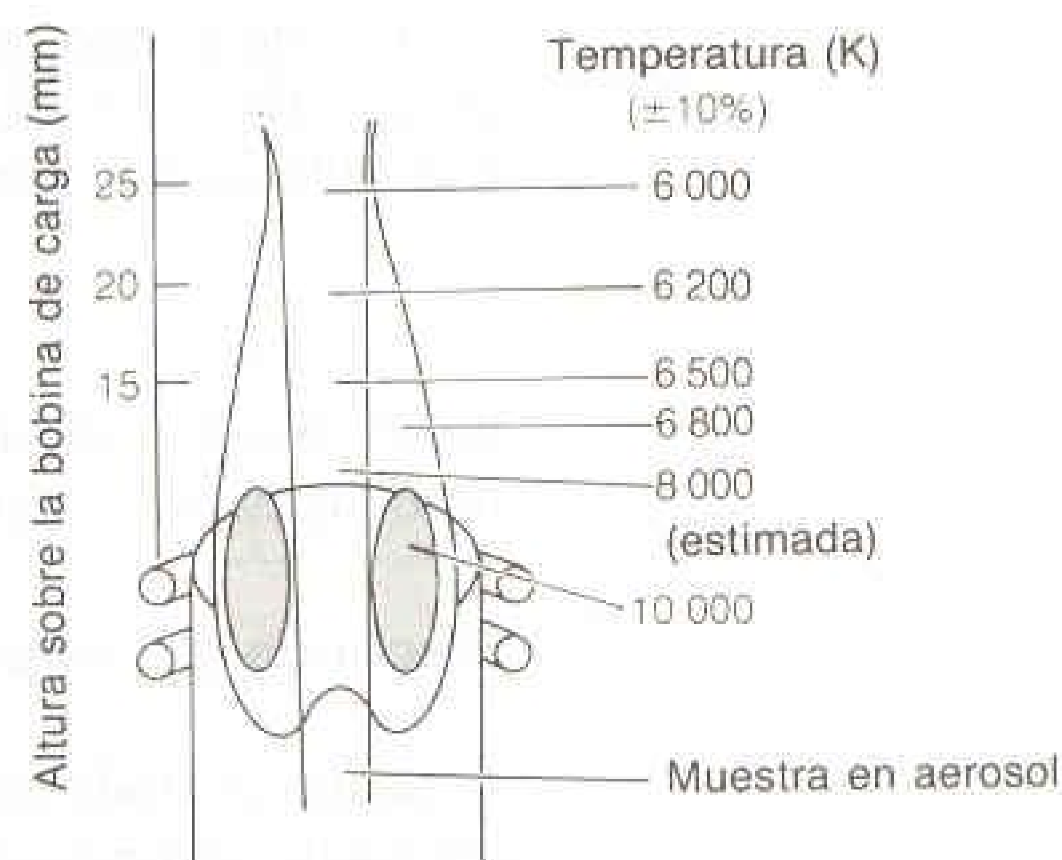


Figura 21-11
Perfil de temperatura de un plasma de acoplamiento inductivo típico usado en espectroscopia analítica. [V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **51**, 1290A (1979).]

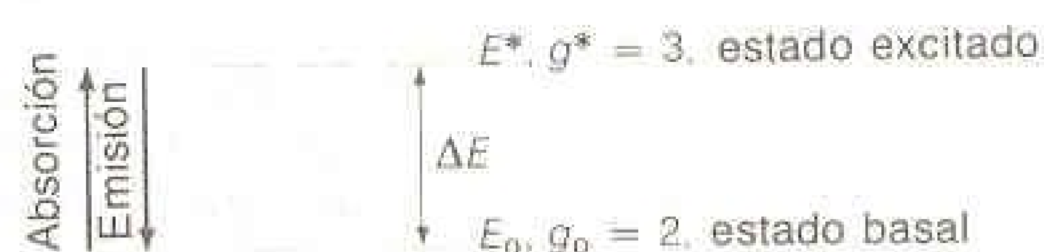


Figura 21-12
Dos niveles de energía con diferentes degeneraciones. Los átomos del estado basal pueden absorber luz y pasar a un estado excitado. Los átomos del estado excitado pueden emitir luz y regresar al estado basal.

2-1) que oscila a una frecuencia cercana a 1 MHz. Esto crea un **aerosol** (solución de partículas de sólido o líquido en un gas) muy fino, que es transportado por una corriente de argón de un lado a otro de un tubo caliente, donde se vaporiza el solvente. Esta corriente se hace pasar después por una zona refrigerada, en la cual el solvente se condensa y se elimina. El analito llega a la flama de plasma como una fina nube seca. No se consume energía de la flama en evaporar el solvente, por lo cual queda más energía disponible para la atomización.

Efecto de la Temperatura en la Espectroscopía Atómica

La temperatura es un factor determinante crítico del grado al que una muestra dada se divide en átomos. Además, la temperatura determina la magnitud en que un átomo dado se halla en sus estados basal, excitado o ionizado.

Distribución de Boltzmann

Consideremos una molécula con dos niveles energéticos disponibles, separados por la energía ΔE (Fig. 21-12). Llamemos E_0 al nivel inferior y E^* al superior. En general, un átomo (o molécula) puede tener más de un estado disponible a un nivel de energía dado. En la Fig. 21-12 se muestran tres estados disponibles a E^* y dos disponibles a E_0. El número de estados disponibles a cada nivel de energía se denomina *degeneración* del nivel. Los estados degenerados se designan g_0 y g^*.

La **distribución de Boltzmann** se aplica a un sistema en equilibrio térmico.

Si existe equilibrio térmico (lo cual no es verdad en el cono azul de una flama, pero probablemente lo es por encima del cono azul), las poblaciones relativas de cualesquiera dos niveles de energía están dadas por

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \qquad (21\text{-}2)$$

donde N es la población de cada estado, T se expresa en kelvins, y k es la constante de Boltzmann ($1.380\ 639 \times 10^{-23}$ J/K).

Efecto de la Temperatura sobre la Población en el Estado Excitado

El estado excitado más bajo del átomo de sodio se ubica 3.371×10^{-19} J/átomo por encima del estado basal. La degeneración del estado excitado es de 2, mientras que la del estado basal es de 1. Enseguida se calcula la fracción de átomos de sodio en el estado excitado en una flama de acetileno-aire a 2 600 K. Utilizando la ecuación 21-2, se encuentra

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-3.371 \times 10^{-19}/(1.381 \times 10^{-23} \cdot 2\,600)} = 1.67 \times 10^{-4} \qquad (21\text{-}3)$$

Esto es, menos del 0.02% de los átomos están en el estado excitado.

¿Cómo cambiaría la fracción de átomos en el estado excitado si la temperatura fuera de 2 610 K?

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-3.371 \times 10^{-19}/(1.381 \times 10^{-23} \cdot 2\,610)} = 1.74 \times 10^{-4} \qquad (21\text{-}4)$$

La fracción de átomos en el estado excitado es todavía menor que 0.02%, pero esta fracción cambió en $100(1.74 - 1.67)/1.67 = 4\%$.

Efecto de la Temperatura sobre la Absorción y la Emisión

Un incremento de temperatura de 10 K modifica la población del estado excitado (en 4% en este ejemplo).

En la sección anterior se vio que más del 99.98% de los átomos de sodio están en su estado basal a 2 600 K. *El variar la temperatura en 10 K apenas afecta la población del estado basal, y podría no afectar notablemente la señal en un experimento de absorción atómica.*

Resulta que el espectro de emisión del sodio es mucho más intenso que el de absorción, debido a que la eficiencia de emisión es mucho mayor que la de absorción para este elemento. ¿Cómo afecta a la intensidad de la emisión un incremento en la temperatura de 10 K?

En la Fig. 21-12 se observa que la absorción proviene de átomos en el estado basal, pero la emisión resulta de átomos en el estado excitado. La intensidad de la emisión debe ser proporcional a la población del estado excitado. *Como la población del estado excitado cambia en 4% cuando la temperatura se eleva 10 K, la intensidad de la emisión también se incrementará en un 4%*. En la espectroscopía atómica de *emisión*, es fundamental que la flama se mantenga muy estable, pues de lo contrario la intensidad de la emisión variará en grado significativo. En la espectroscopía atómica de *absorción*, la variación de la temperatura de la flama no es tan crítica.

La intensidad de la absorción atómica no es muy sensible a la temperatura. La intensidad de la emisión atómica sí lo es.

El plasma de acoplamiento inductivo es tan caliente que en el estado excitado existe una población considerable de átomos y iones. Es por esto que el plasma se usa casi siempre para mediciones de emisión y no de absorción. Con respecto a la flama, el plasma tiene un perfil de temperatura más uniforme y, por lo tanto,

Tabla 21-2
Efecto de la separación por energía y de la temperatura en la población de estados excitados[†]

Separación por longitud de onda de estados (nm)	Separación por energía de estados (J/átomo)	Fracción de estados excitados (N^*/N_0) 2 500 K	6 000 K
250	7.95×10^{-19}	1.0×10^{-10}	6.8×10^{-5}
500	3.97×10^{-19}	1.0×10^{-5}	8.3×10^{-3}
750	2.65×10^{-19}	4.6×10^{-4}	4.1×10^{-2}

[†] Basada en la ecuación $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$, donde $g^* = g_0 = 1$.

produce intensidades de emisión más reproducibles. En la Tabla 21-2 se comparan poblaciones de estado excitado para una flama a 2 500 K y para un plasma a 6 000 K.

21-3 INSTRUMENTACIÓN

En la Fig. 21-3 se muestran los requerimientos fundamentales para la experimentación en absorción atómica. Las principales diferencias entre la espectroscopía atómica y la espectroscopía molecular ordinaria radican en la fuente de radiación, en el recipiente para la muestra (la flama), y en la necesidad de restar el espectro de emisión de la flama a la señal observada.

Fuente de Radiación

El Problema del Ancho de Línea Espectral

La ley de Beer se aplica a la radiación monocromática. En términos prácticos, esto significa que el ancho de línea espectral de la radiación que se mide debe ser sustancialmente menor que el de la línea de la muestra absorbente. En caso contrario, la absorbancia que se mide no será proporcional a la concentración de la muestra.

El ancho de banda de la fuente debe ser menor que el del vapor atómico para que se cumpla la ley de Beer.

Las líneas de absorción atómica son muy finas, con ancho intrínseco de sólo $\sim 10^{-4}$ nm. En la espectroscopía atómica, dos procesos contribuyen al ensanchamiento de las líneas. Uno es el **efecto Doppler.** Un átomo que se mueve hacia la fuente de radiación se encuentra sometido a una frecuencia de oscilación del campo electromagnético más alta que otro que se aleja de la fuente (Fig. 21-13). Esto es, un átomo que se mueve hacia la fuente "ve" una radiación de mayor frecuencia que otro que se aleja de ella. En el marco de referencia definido por el laboratorio, el átomo que se mueve hacia la fuente absorbe luz de frecuencia más baja que la que absorbe otro que se aleja de ella. El ancho de línea espectral, $\Delta\nu$, debido al efecto Doppler, se expresa aproximadamente como

$$\Delta\nu \approx \nu(7 \times 10^{-7})\sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (21\text{-}5)$$

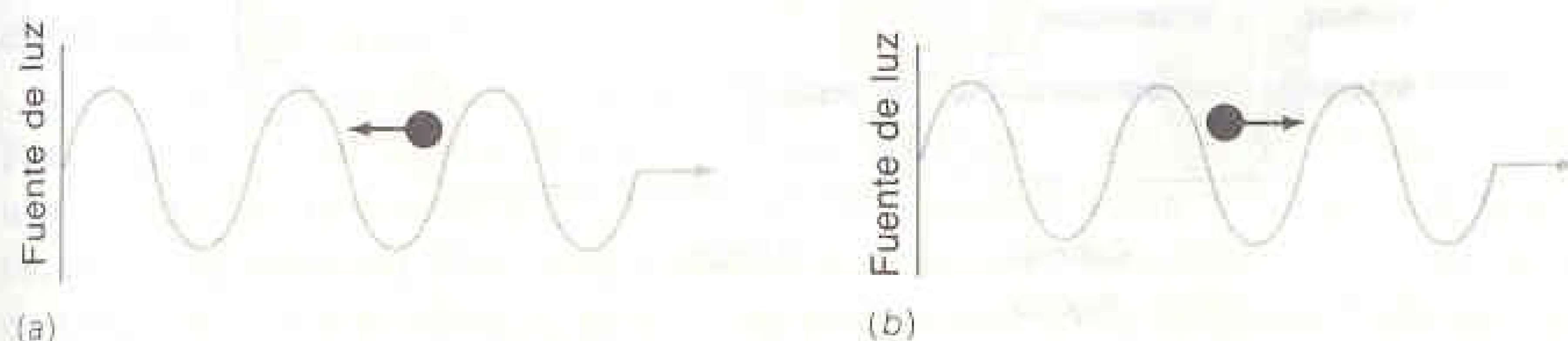


Figura 21-13
Efecto Doppler. Una molécula (a) que se mueve hacia la fuente de radiación "percibe" que el campo electromagnético oscila con mayor frecuencia que otra (b) que se aleja de la fuente.

donde ν es la frecuencia (en Hz) del máximo del pico, T es la temperatura (en K) y M es la masa del átomo (en unidades de masa atómica); $\Delta\nu$ es el ancho espectral de la línea de absorción medido a la mitad de la altura del pico.

Otro factor que influye en el ancho de línea espectral en la absorción atómica se llama **ensanchamiento por efecto de presión.** Esto ocurre porque un átomo no se comporta como un sistema aislado durante la colisión con otro átomo. Sus niveles de energía se perturban y no absorbe la misma frecuencia por radiación que un átomo aislado. El ensanchamiento por efecto de presión, $\Delta\nu_p$, es aproximadamente igual a la frecuencia de colisiones y es proporcional a la presión.

Los efectos Doppler y de presión ensanchan las líneas atómicas en uno y dos órdenes de magnitud en comparación con su ancho de línea espectral intrínseco.

El efecto Doppler y el ensanchamiento por efecto de presión son de orden de magnitud similar. Juntos dan por resultado anchos de líneas espectrales de 10^{-3} a 10^{-2} nm en espectroscopía atómica.

Lámpara de Cátodo Hueco

No existe un monocromador que pueda producir anchos de línea espectral menores de 10^{-3} a 10^{-2} nm. Para producir líneas más estrechas de la frecuencia correcta se usan lámparas de cátodo hueco, que contienen el mismo elemento que se va a analizar.

La lámpara de cátodo hueco, como la que se muestra en la Fig. 21-14, se llena con Ne o Ar a una presión de ~130 a 700 Pa (1 a 5 torr). Cuando entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande, el gas que se encuentra dentro se ioniza y los iones positivos se aceleran hacia el cátodo. Éstos inciden en el cátodo con energía suficiente para "arrancar" átomos metálicos del cátodo, los cuales pasan a la fase gaseosa. Muchos de los átomos desalojados están en estado excitado; emiten fotones y regresan al estado basal o fundamental. Esta radiación atómica es exactamente de la misma frecuencia que aquélla que los átomos del analito en la flama o el horno pueden absorber. El ancho de línea espectral es suficientemente reducido con respecto al del analito a alta temperatura para que pueda considerarse "monocromático" (Fig. 21-15).

La mayoría de los átomos arrancados se condensan en el cátodo, pero otros se depositan en las paredes de la lámpara, provocando su agotamiento. De ordinario se requiere una lámpara distinta para cada elemento, aunque se fabrican algunas lámparas con más de un elemento en el cátodo.

En la Fig. 21-1 se muestra la emisión de una lámpara con cátodo de hierro. Los anchos de línea espectral son en realidad mucho menores que los indicados en la figura, debido a que el monocromador que se usó para registrar el espectro tenía ancho de banda de 0.08 mm. Algunas líneas que la lámpara produce provienen de iones gaseosos como Fe^+, Ne^+ o Ar^+.

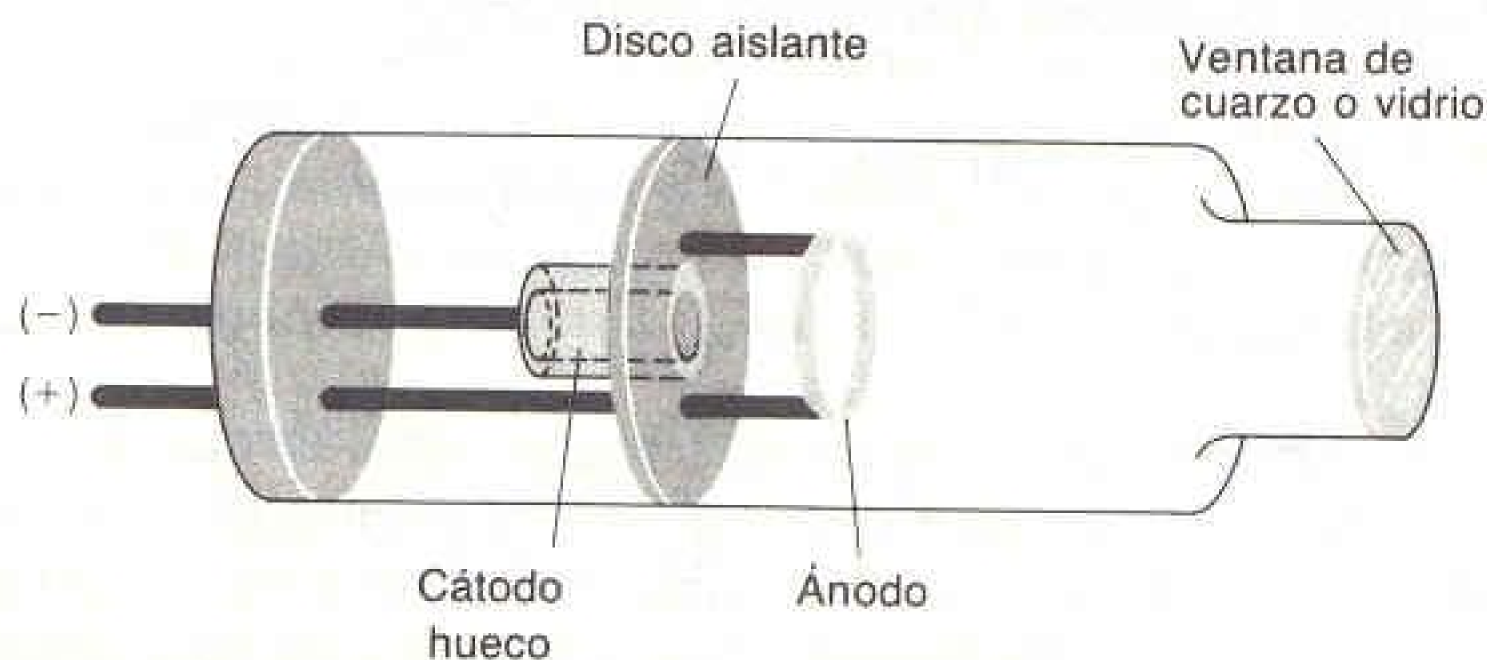


Figura 21-14
Una lámpara de cátodo hueco.

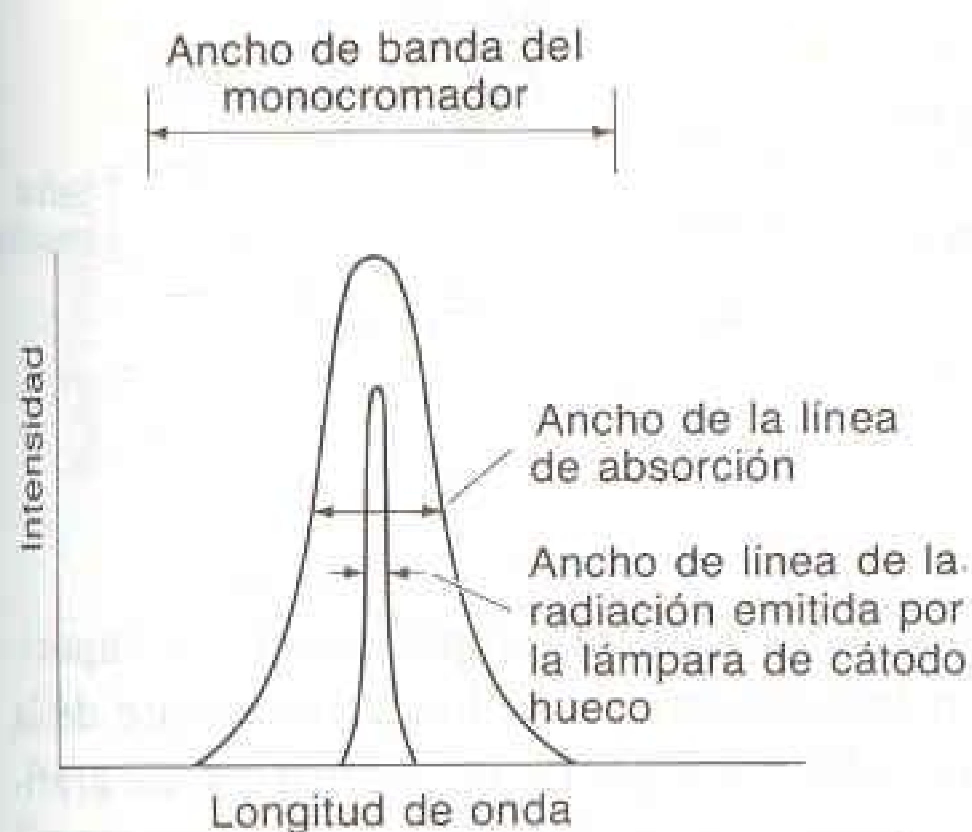


Figura 21-15
Relación entre los anchos de línea espectral de la emisión de una lámpara de cátodo hueco, de la absorción atómica y de un monocromador. Los anchos de línea espectral se miden a la mitad de la altura de la señal.

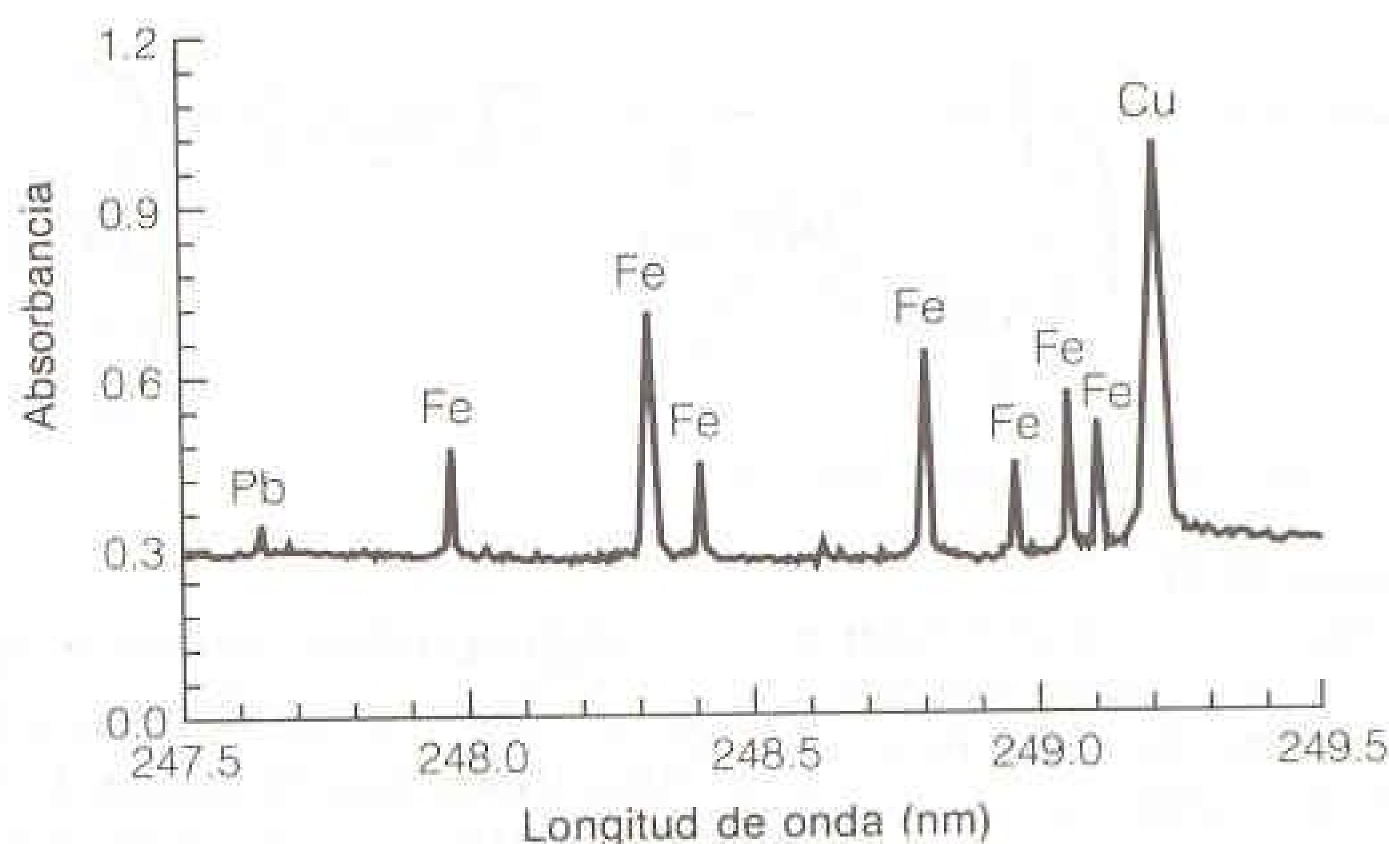


Figura 21-16
Espectro de absorción de bronce disuelto en HNO_3 en un horno de grafito. [Reproducido de B. T. Jones, B. W. Smith y J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **61**, 1670 (1989).]

El Espectrofotómetro

Ya se consideraron aquí las dos características menos comunes de un espectrofotómetro atómico de absorción. Una de ellas es que el "recipiente" que contiene la muestra es una flama o un horno. La otra es que la lámpara sólo emite unas cuantas líneas estrechas a las frecuencias que precisamente absorbe el analito.

Una diferencia importante entre los espectrofotómetros ordinarios y atómicos es que en estos últimos debe procurarse algún medio para distinguir entre la señal del analito y el espectro de fondo de la flama o del horno de grafito al rojo. Por ejemplo, en la Fig. 21-16 se observa el espectro de absorción de una muestra que contiene Fe, Cu y Pb en un horno de grafito. Obsérvese que las estrechas señales atómicas se superponen en una amplia absorbancia de fondo. La señal del cobre a 249.2 nm tiene absorbancia pico de 1.0. Sin embargo, la absorbancia de referencia es de 0.3. La absorbancia real del Cu es $1.0 - 0.3 = 0.7$. En espectroscopía atómica debe disponerse de algún medio para medir la absorbancia de fondo, o de lo contrario se producirán errores significativos.

Corrección para Considerar la Señal de Fondo

Suele emplearse un **entrecortador de haz** para distinguir entre la señal que se debe a la flama y la línea atómica que se desea a la misma longitud de onda. Como se muestra en la Fig. 21-17, el haz de la lámpara se bloquea periódicamente por medio de un entrecortador giratorio. La señal que llega al detector mientras el haz se encuentra bloqueado se debe a la emisión de la flama, y la que llega cuando no está bloqueado es la suma de las señales de la lámpara y de la flama. La diferencia entre estas dos señales es la señal analítica que se desea, la cual se exhibe en el medidor del espectrómetro.

Otro modo de medir la señal de fondo consiste en emplear una corriente alterna para modular la alimentación de la lámpara. La señal que llega al detector contiene una contribución constante de la flama y una contribución modulada de la alimentación de la lámpara. Descomponiendo por medios electrónicos la señal detectada en estos dos componentes, se corrige para considerar la emisión de la flama.

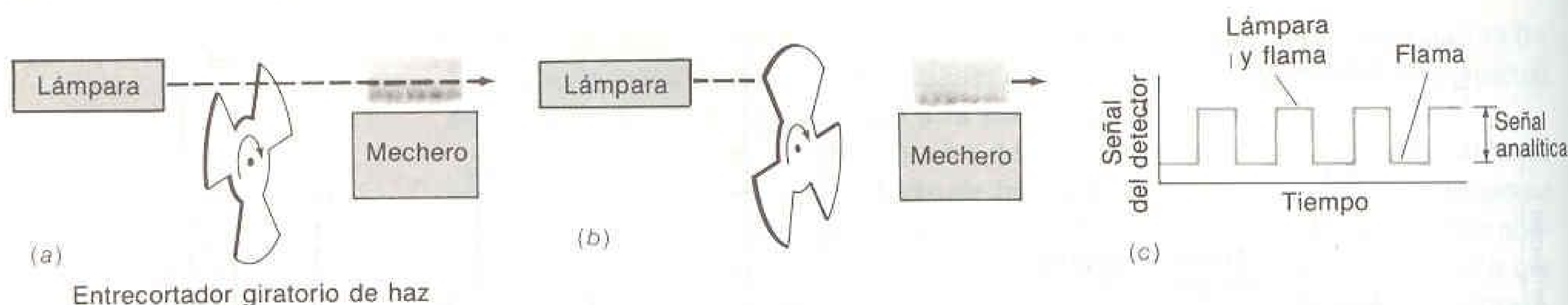


Figura 21-17
Funcionamiento de un entrecortador de haz para restar la señal de fondo emitida por una flama. (a) La emisión de la lámpara y de la flama llega al detector. (b) Sólo la emisión de la flama llega al detector. (c) Señal resultante.

Algunas muestras producen partículas de materia (humo o partículas no vaporizadas), las cuales dispersan una fracción importante de la luz proveniente de la lámpara de cátodo hueco. El humo es un problema especial en los hornos de grafito. El detector no puede distinguir entre dispersión y absorción, de manera que puede tenerse un error sistemático en la medición del analito.

Muchos espectrómetros están equipados para corregir el ruido de fondo por dispersión y el ruido de fondo por absorción de banda ancha. La emisión de una fuente de radiación continua (normalmente una lámpara de D_2) y la de la lámpara de cátodo hueco pasan alternadamente por la flama. El ancho de banda espectral del monocromador es suficientemente grande para que sólo una fracción despreciable de la radiación de la lámpara de D_2 sea absorbida por la línea de absorción atómica del analito. La atenuación de esta radiación continua se debe a la dispersión del ruido de fondo o a la absorción de banda ancha. El espectrómetro corrige la señal analítica considerando la atenuación sufrida por el haz corrector de la señal de fondo.

El uso de un entrecortador de un haz y la modulación de la fuente pueden corregir la emisión de la flama, pero no la dispersión de radiación.

Una técnica mejor aunque más cosotosa de corrección para considerar la señal de fondo se basa en el *efecto Zeeman,* relacionado con el desplazamiento de los niveles de energía de los átomos y de las moléculas situados en un campo magnético. Las señales atómicas son estrechas, mientras que la señal de fondo es muy ancha. Cuando se aplica un campo magnético intenso, los niveles de energía atómicos pueden sufrir un desplazamiento tal que la frecuencia de la lámpara de cátodo hueco no sea absorbida por los átomos del analito. A fin de utilizar el efecto Zeeman para restar la señal de fondo, se aplica un campo magnético pulsante intenso. La señal analítica (la de la muestra más la señal de fondo) se observa cuando el campo no se aplica, y la señal de fondo se obtiene cuando el campo está conectado. En la Fig. 21-18 se muestra el efecto de un campo magnético de 1.2 tesla sobre el espectro atómico de fluorescencia del Co en un horno de grafito. Cuando el campo se activa, los niveles de energía atómica se dividen, y sólo queda una pequeña fracción de la señal que había a la longitud de onda central para campo cero.

Sensibilidad y Límite de Detección

La **sensibilidad** de un espectrómetro atómico de absorción a un elemento dado se define como la concentración necesaria de un elemento para producir 99% de transmitancia (la cual corresponde a una absorbancia de 0.004 36). El **límite de detección** es la concentración de un elemento que produce una señal igual a dos veces el nivel de ruido pico a pico de la línea de referencia (Fig. 21-19).[†] El nivel

[†] El límite de detección es realmente la concentración más baja que puede detectarse "con seguridad". Son posibles numerosas definiciones estadísticas de esta cantidad mal caracterizada. Véanse por ejemplo G. L. Long y J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **55**, 1290A (1983), y J. E. Knoll, *J. Chromatographic Sci.*, **23**, 422 (1985).

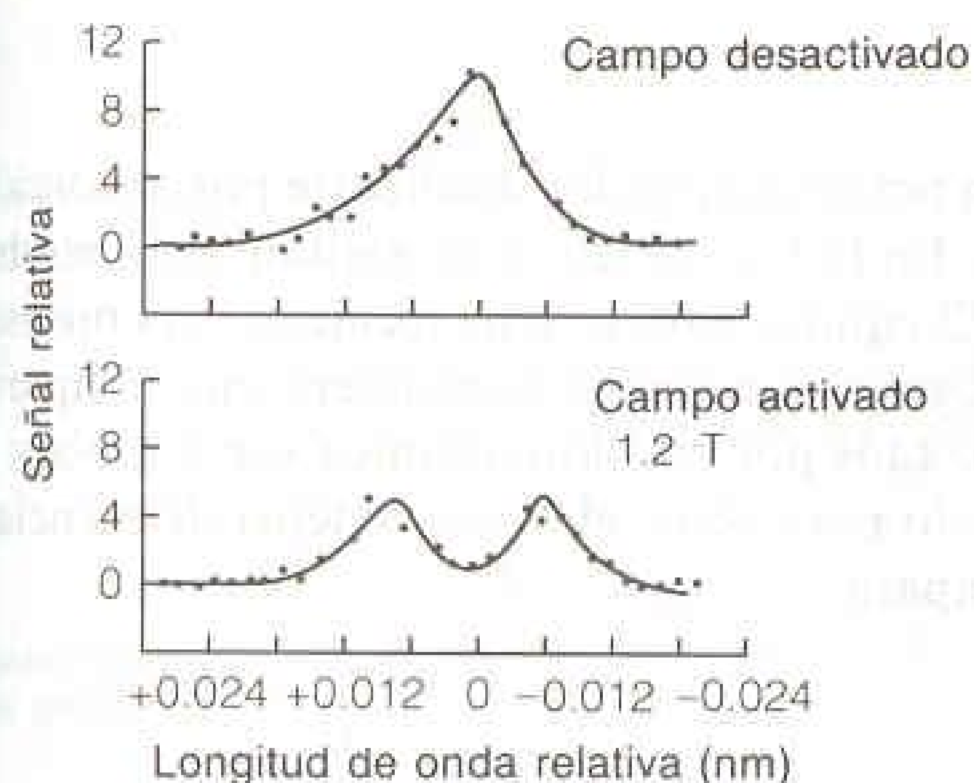


Figura 21-18
Efecto Zeeman en la fluorescencia de Co en un horno de grafito con excitación a 301 nm y detección a 341 nm. [Reproducido de J. P. Dougherty, F. R. Preli, Jr., J. T. McCaffrey, M. D. Seltzer y R. G. Michel, *Anal. Chem.*, **59**, 1112 (1987).]

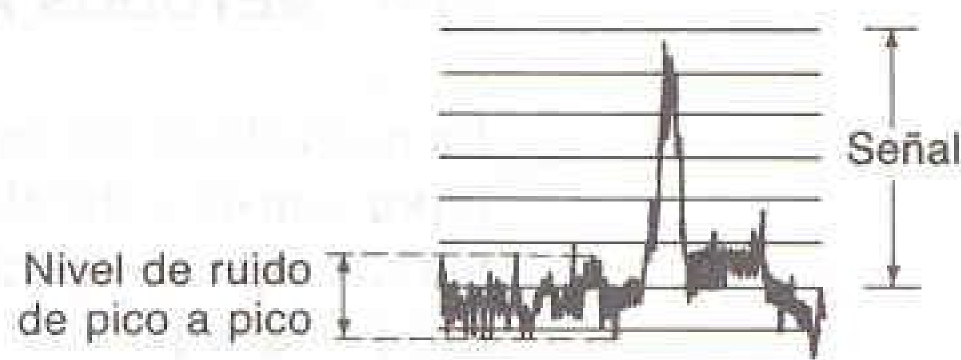


Figura 21-19
Ejemplo de la medición del nivel de ruido pico a pico y el nivel de la señal. La señal se mide de su base al punto medio de la componente de ruido a lo largo de la línea de referencia ligeramente inclinada. Esta muestra presenta una relación señal-ruido de 3.22.

de ruido de la línea de referencia debe medirse mientras se aspira un blanco hacia la flama.

En la Fig. 21-20 se comparan los límites de detección trabajando a la flama y con horno para un instrumento en particular. Se observa que la mayoría de los elementos pueden determinarse por absorción atómica, y que hay amplias variaciones en los límites de detección para diferentes elementos. Esto es atribuible a las variadas eficiencias de atomización y a las diferentes absortividades (ε) de los distintos elementos. El límite de detección cuando se trabaja con la flama es típicamente dos órdenes de magnitud más bajo que en el caso sin flama. La principal razón de esto es que en el horno la muestra se confina en un volumen pequeño por un tiempo relativamente grande, en comparación con una estancia fugaz en la flama. Los límites de detección para plasmas de acoplamiento inductivo son similares a los de las flamas.

Elementos mejor determinados por absorción

Elementos determinados por absorción o emisión

Elementos mejor determinados por emisión

Fe / 6 / 0.02: Elemento; Límite de detección (ng/mL) con flama; Límite de detección (ng/mL) con horno de grafito

H																	He
Li 3 0.3	Be 0.7 0.03											B 700 15	C	N	O	F	Ne
Na 0.2 0.5	Mg 0.1 0.004											Al 20 0.02	Si 100 0.2	P 5300 —	S	Cl	Ar
K 2 0.02	Ca 0.7 0.05	Sc 20 —	Ti 40 1	V 40 0.2	Cr 3 0.01	Mn 2 0.01	Fe 6 0.02	Co 7 0.1	Ni 2 0.2	Cu 1 0.02	Zn 1 0.001	Ga 50 0.3	Ge 20 —	As 630 —	Se 230 —	Br	Kr
Rb 2 0.2	Sr 2 0.2	Y 50 —	Zr 350 —	Nb 1000 —	Mo 20 0.07	Tc	Ru 70 —	Rh 4 1	Pd 14 1	Ag 2 0.005	Cd 2 0.003	In 20 0.3	Sn 150 —	Sb 60 0.15	Te 44 —	I	Xe
Cs 7 1	Ba 8 0.15	La 2000 —	Hf 2000 —	Ta 1000 —	W 1000 —	Re 500 —	Os 80 —	Ir 600 20	Pt 50 4	Au 10 0.1	Hg 360 2	Tl 9 0.1	Pb 17 0.05	Bi 44 0.1	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr 5000 —	Nd 1000 —	Pm	Sm 2000 —	Eu 20 —	Gd 1200 —	Tb 600 —	Dy 50 —	Ho 40 —	Er 40 —	Tm 10 —	Yb 5 —	Lu 700 —
Th	Pa	U 3000 —	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figura 21-20
Límites de detección (ng/mL) para un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 703. Para un análisis cuantitativo exacto normalmente se requieren concentraciones de 10 a 100 veces mayores que el límite de detección.

21-4 MÉTODOS ANALÍTICOS

La mayoría de los elementos de la tabla periódica pueden analizarse por absorción o por emisión atómicas, o por ambas. En la Fig. 21-20 se presentan los métodos más apropiados para cada elemento. El equipo para ambas técnicas es el mismo, excepto que para las mediciones de absorción atómica se requiere una lámpara. Los elementos más comúnmente analizados por emisión atómica son Li, Na y K (Recuadro 21-1). La elección del método para otros elementos depende esencialmente de que se disponga de una lámpara.

Curva Patrón

La composición de los patrones debe ser tan cercana como sea posible a la composición del problema.

La técnica más común para el análisis cuantitativo se basa en la construcción de una curva patrón o estándar, como en la Fig. 21-21, utilizando cantidades conocidas del elemento deseado en una solución con concentración semejante a la de la muestra problema. La curva patrón se emplea para encontrar la concentración de problema a partir de su absorbancia. Es *esencial* que la composición de los patrones sea lo más cercana posible a la del problema, porque soluciones diferentes tienen diferentes tipos de interferencias que afectan la señal.

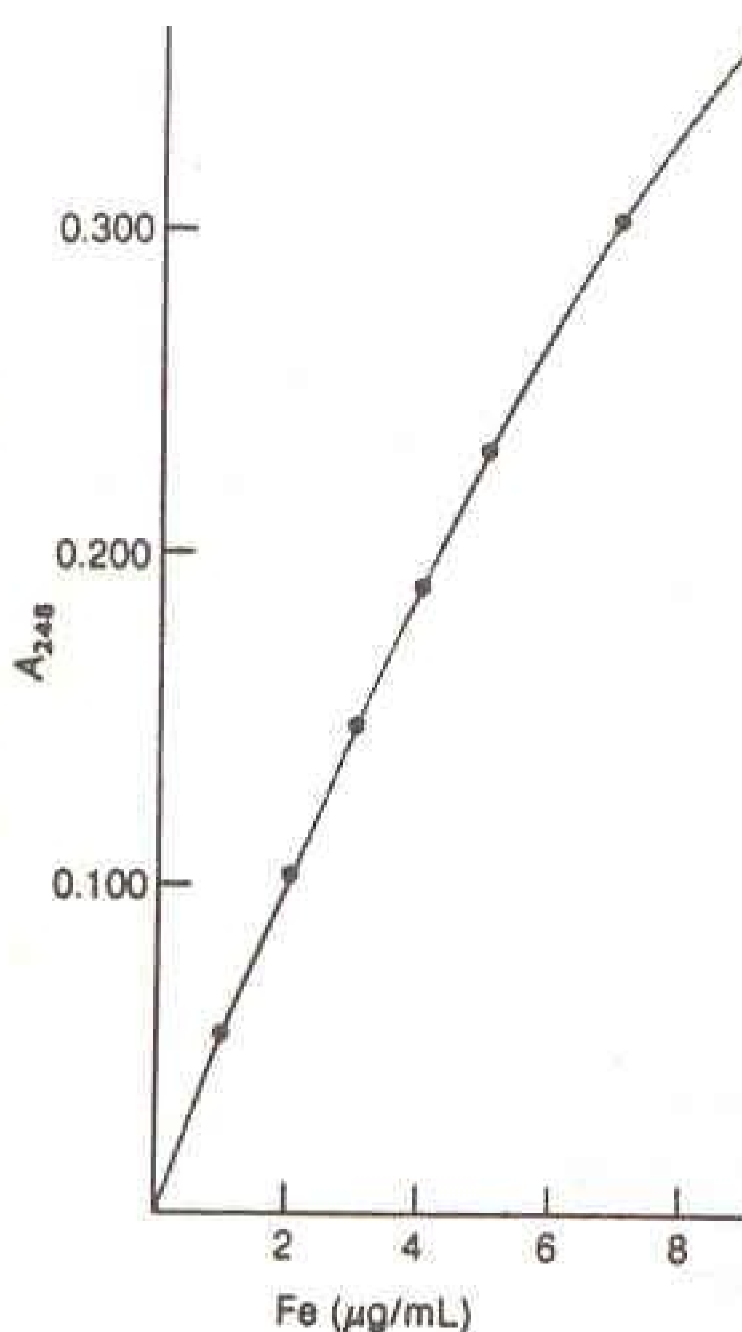


Figura 21-21
Curva de calibración en absorción atómica para Fe.

Método de Adición de Patrón

En el **método de adición de patrón**, se agregan al analito cantidades conocidas del elemento deseado, y se mide el incremento de la señal.† Todas las soluciones se diluyen al mismo volumen total, y deben tener la misma composición final (excepto por la concentración de analito). Si la concentración del problema es [X] y la del patrón agregado es [S], puede decirse que

$$\frac{[X]}{[X]+[S]} = \frac{A_X}{A_{S+X}} \tag{21-6}$$

donde A_x es la absorbancia (o la intensidad de emisión) del problema y A_{S+X} es la absorbancia (o la intensidad de emisión) del problema más el patrón. La ecuación 21-6 es válida sólo si la absorbancia o la emisión guardan una relación lineal con la concentración. La mayoría de los elementos tienen un intervalo en el que esto se cumple.

Para el tratamiento gráfico de la Fig. 21-22 se requiere que la respuesta sea lineal.

En la ecuación 21-6 [X] puede despejarse directamente. O bien es posible efectuar una serie de adiciones de patrón y graficar los resultados como en la Fig. 21-22 a fin de hallar la concentración de la muestra problema. En esta gráfica, el eje de las x es la concentración del analito agregado *después* de que se ha mezclado con la muestra. La abscisa al origen de la recta extrapolada es igual a la concentración del problema *después* de que éste se ha diluido al volumen final. En la Fig. 21-22, este valor es cercano a 4.2 µg/mL. Estadísticamente, el intervalo más adecuado para efectuar adiciones de patrón es aquél en el que ocurre un incremento en la concentración del analito de entre 1.5 y 3 veces su valor inicial. La principal ventaja del método de adición de patrón es que la matriz es la misma para todas las muestras.

† Una exposición de los métodos de adición de patrón puede consultarse en M. Bader, *J. Chem. Ed.*, 57, 703 (1980).

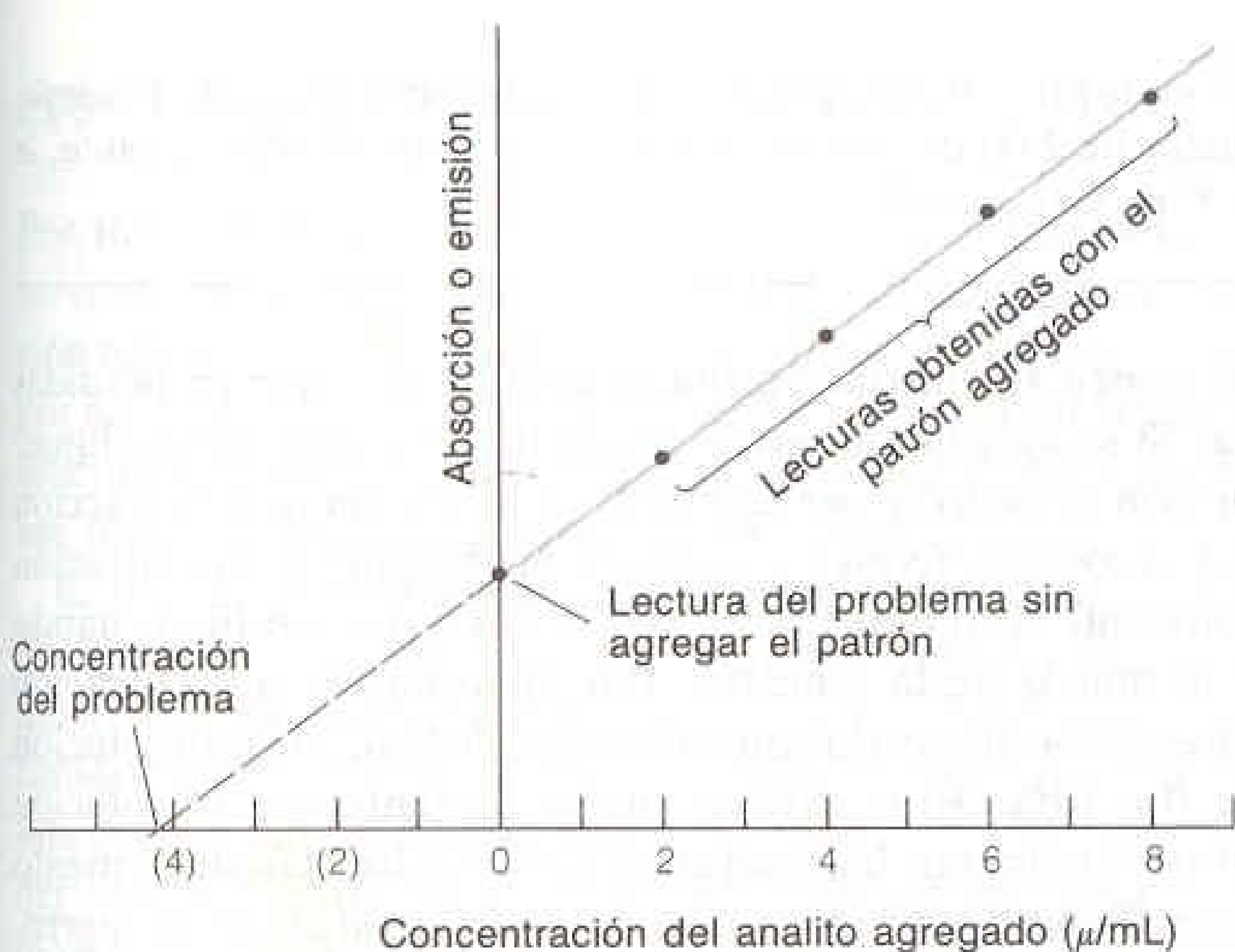


Figura 21-22
Tratamiento gráfico del método de adición de patrón.

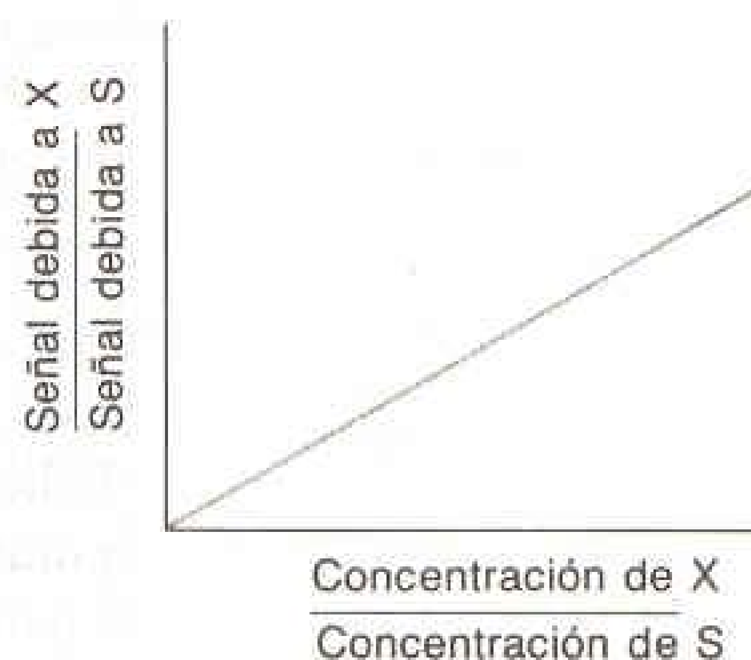


Figura 21-23
Curva de calibración para un patrón interno. A fin de construir estas curvas, la concentración de X debe variarse mientras la de S se mantiene fija.

Método de Patrón Interno

Un **patrón interno** es una cantidad conocida de un elemento, aún no presente, el cual se agrega a la muestra. Para usar un patrón interno se utilizan mezclas *conocidas* de patrón (S) y de analito (X) para construir una curva patrón como la de la Fig. 21-23. Cuando una cantidad conocida de patrón se agrega a una muestra problema, la curva de calibración puede utilizarse para hallar la concentración del problema.

EJEMPLO: Uso de un Patrón Interno

Se prepara una solución mezclando 5.00 mL de problema (X) con 2.00 mL de solución que contiene 4.13 μg del patrón (S) por mililitro, y diluyendo a 10.0 mL. La relación de señales medida es

$$\frac{\text{Señal debida a X}}{\text{Señal debida a S}} = 0.808$$

En un experimento aparte, se encuentra que para concentraciones iguales de X y de S, la señal debida a X tiene 1.31 veces la intensidad de la señal debida a S. Encontrar la concentración de X en el problema.

La concentración del patrón interno en la mezcla problema es

$$[\text{S}] = (4.13\ \mu\text{g/mL})\underbrace{\left(\frac{2.00}{10.0}\right)}_{\substack{\text{Factor de}\\ \text{dilución}}} = 0.826\ \mu\text{g/mL}$$

Como la relación de señales que se midió es 1.31 cuando la relación de concentraciones es la unidad, puede decirse que

$$\frac{\text{Relación de concentración en el problema}}{\text{Relación de concentración en la mezcla patrón}} = \frac{\text{relación de absorbancia en el problema}}{\text{relación de absorbancia en la mezcla patrón}}$$

$$\frac{[\text{X}]/[\text{S}]}{1} = \frac{0.808}{1.31}$$

$$\frac{[\text{X}]}{[\text{S}]} = 0.617$$

Puesto que $[X]/[S] = 0.617$ y que $[S] = 0.826\ \mu g/mL$, $[X] = (0.617)(0.826) = 0.510\ \mu/mL$. Pero X se diluyó en un factor de 2.00 cuando se mezcló con el patrón. Por lo tanto, la concentración original de X es $1.02\ \mu g/mL$.

Los patrones internos tienen su máxima utilidad cuando se esperan pérdidas inevitables de la muestra. Si se agrega un patrón a una mezcla antes de cualquier pérdida, entonces la fracción de patrón que se pierde es la misma que la fracción de muestra que se pierde, y el cociente (concentración de problema)/(concentración de patrón) permanece constante. Los patrones internos son útiles también cuando no es posible controlar la matriz de la muestra. Por ejemplo, la concentración aparente de Fe disminuye en 20% cuando la concentración de NaCl de una solución acuosa se incrementa de 0 a 10%. El motivo es probablemente que la solución se vuelve más viscosa y fluye con mayor lentitud en el nebulizador. Un decremento del gasto significa que a la flama llega una cantidad menor de átomos de hierro. La absorbancia disminuye en 20%. Una forma de resolver este problema consiste en inyectar Mn como patrón interno. Si la viscosidad de la muestra se incrementa a tal grado que el gasto disminuye en 6%, *ambas* absorbancias disminuirán en 6%, pero su *relación* permanecerá sin cambio. Algunos espectrómetros modernos detectan simultáneamente absorción y emisión a dos longitudes de onda. Tales instrumentos son de particular utilidad para su empleo con un patrón interno.

Aquí se supone que los cambios en la composición de la muestra afectan igualmente la señal de ambos elementos.

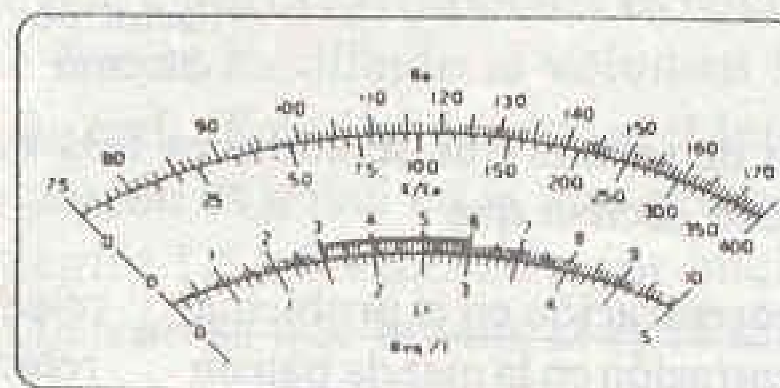
Recuadro 21-1 EL FOTÓMETRO DE FLAMA EN QUÍMICA ANALÍTICA

La medición de sodio y potasio en suero y orina es un procedimiento habitual en análisis clínicos para diagnóstico. Pero no lo era antes del desarrollo de la espectroscopía atómica, cuando se requerían laboriosas técnicas gravimétricas.

El fotómetro de flama que se ilustra es un instrumento típico en los laboratorios clínicos. Funciona con oxígeno y gas natural. Hasta 18 muestras con 20 μL de suero y 2 mL de agua se colocan en el portamuestras de la derecha. Cada una es aspirada de manera automática hacia la flama que se enciende en la cámara situada inmediatamente arriba. Filtros ópticos simples bastan para aislar las intensas líneas de emisión de sodio, potasio y litio. Las concentraciones se leen directamente en el medidor, el cual se calibra aspirando muestras patrón. A menudo se utiliza litio como patrón interno para sodio y potasio.

(*a*)

(a) Fotómetro de flama Coleman modelo 51 para análisis clínico.



(*b*)

(b) Escala de medición. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Filadelfia, Pa.]

21-5 INTERFERENCIA

Por **interferencia** se entiende cualquier causa que perturbe la señal aun cuando las concentraciones de analito no cambien. En la medición de las señales de absorción o de emisión atómicas, las interferencias son muy frecuentes y es fácil pasarlas por alto. Si se es suficientemente hábil para descubrir que existe una interferencia, ésta puede corregirse neutralizando la fuente de interferencia o preparando patrones que presenten la misma interferencia.

Tipos de interferencia:

1. espectral: señales no deseadas que se superponen con la señal del analito
2. química: las reacciones químicas reducen la concentración de los átomos de analito
3. por ionización: la ionización de los átomos del analito reduce la concentración de átomos de analito neutros en la flama

El término **interferencia espectral** se refiere a la superposición de la señal del analito con señales debidas a otros elementos o a otras moléculas presentes en la muestra, o con señales provenientes de la flama o del horno. Una interferencia causada por la flama puede restarse utilizando una lámpara de D_2 o efectuando una corrección para señal de fondo por efecto Zeeman. La mejor forma de proceder con la superposición entre las líneas de diferentes elementos presentes en la muestra es seleccionar otra longitud de onda para el análisis.

Se dice que los elementos que forman óxidos diatómicos muy estables son *refractarios,* porque se atomizan incompletamente a la temperatura de la flama o del horno. El espectro de una molécula es mucho más ancho y complejo que el de un átomo, porque las transiciones vibracional y rotacional se combinan con las transiciones electrónicas (como se describe en la Secc. 19-3). El ancho espectro conduce a interferencia espectral a muchas longitudes de onda. En la Fig. 21-24 se presenta un ejemplo de plasma que contiene átomos de Y y Ba, así como moléculas de YO. Obsérvese el ancho de la emisión molecular comparado con el de la emisión atómica.

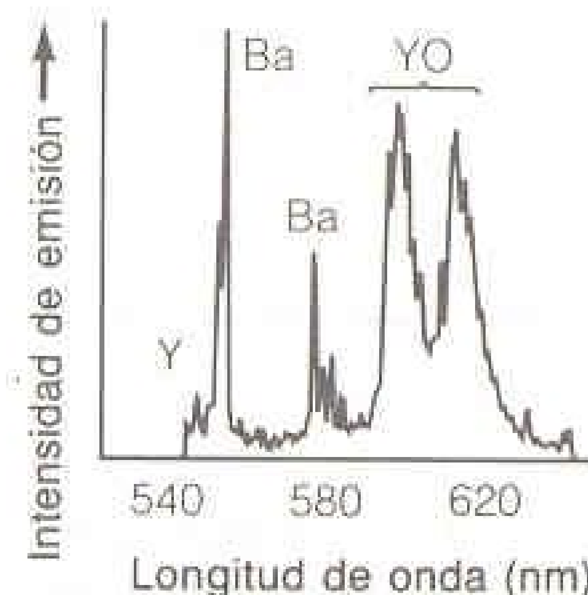


Figura 21-24
Emisión atómica y molecular en un plasma producido al bombardear con luz laser el superconductor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_7$. La muestra sólida es vaporizada por el láser, y los átomos y moléculas excitados en la fase gaseosa emiten luz a sus longitudes de onda característicos. [Reproducido de W. A. Weimer, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2171 (1988).]

La **interferencia química** es causada por cualquier componente de la muestra que reduzca el grado de atomización del analito. Por ejemplo, los iones SO_4^{2-} y PO_4^{3-} impiden la atomización de Ca^{2+}, tal vez por la formación de sales no volátiles. Los **tampones de interferencia química** son sustancias que pueden agregarse a la muestra para reducir la interferencia química. El EDTA y la 8-hidroxiquinolina protegen los iones Ca^{2+} contra los efectos de interferencia de los iones SO_4^{2-} y PO_4^{3-}. El lantano(III) también puede utilizarse como un agente tampón, al parecer porque reacciona preferentemente con PO_4^{3-} y libera el Ca^{2+}. Se recomienda el uso de una flama reductora para reducir ciertas especies oxidadas de analito que de otra forma podrían también impedir la atomización. El uso de una flama de alta temperatura elimina muchas clases de interferencia química.

La **interferencia por ionización** puede ser un problema cuando se analizan metales alcalinos con una flama de temperatura relativamente baja, u otros elementos a mayor temperatura. Para cualquier elemento, es posible escribir la siguiente reacción de ionización en fase gaseosa:

$$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-(g) \qquad (21\text{-}7)$$

$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} \qquad (21\text{-}8)$$

Dado que los metales alcalinos tienen los potenciales de ionización más bajos, son los que se ionizan más extensamente en la flama. A 2 450 K y a una presión de 0.1 Pa, se espera que el sodio se encuentre ionizado en un 5%. El potasio, cuyo potencial de ionización es menor, se espera que en las mismas condiciones esté ionizado en un 33%. Como los átomos ionizados tienen niveles de energía diferentes de los átomos neutros, la intensidad de la señal atómica deseada disminuye.

Un **supresor de ionización** es un elemento que se agrega a una muestra para reducir el grado de ionización del analito. Por ejemplo, en el análisis de potasio,

Ésta es una aplicación del principio de Le Chatelier a la Reacción 21-7.

se recomienda que las soluciones contengan 1 000 ppm de CsCl, en virtud de que el cesio se ioniza más fácilmente que el potasio. Al producir una alta concentración de electrones en la flama, la ionización del Cs suprime la del potasio. La supresión de la ionización es deseable en flamas de baja temperatura en las cuales se desea detectar átomos neutros. En un plasma de alta temperatura se busca observar iones, por lo que no se desea suprimir la ionización.

Ventajas del Plasma de Acoplamiento Inductivo

Muchas de las interferencias comunes en la espectroscopía atómica se eliminan utilizando un plasma de argón de acoplamiento inductivo para medir emisión. El plasma es dos veces más caliente que la flama ordinaria, y el tiempo de residencia del analito en la flama es aproximadamente el doble. Por lo tanto, la atomización es más completa que con una flama, y la señal mejora en concordancia. La reacción en la que el analito forma moléculas de óxido metálico se elimina. El plasma también está notablemente libre de señal de fondo en la región donde se observa la emisión de la muestra (15 a 35 mm por encima de la bobina de carga). La concentración de fondo de electrones debida a la formación del plasma es apreciablemente alta y uniforme. La temperatura es tan alta que la mayoría de los elementos se observan como iones, y las concentraciones de estos iones no dependen apreciablemente de la presencia de supresores potenciales.

Un problema común en la espectroscopía de emisión a la flama es que existe una concentración más baja de átomos excitados en la parte más externa de la flama (la más fría) que en la zona central, más caliente. Como resultado, la emisión proveniente de la región central se absorbe en la región más externa. Esta **autoabsorción** aumenta con la concentración del analito, y da por resultado curvas de calibración no lineales. En un plasma, la temperatura de la flama es más uniforme y la autoabsorción no es tan importante. En la Fig. 21-25 se muestran curvas de calibración para la emisión de plasma que son lineales en intervalos de cinco órdenes de magnitud. En las flamas y los hornos ordinarios, el intervalo de linealidad cubre aproximadamente dos órdenes de magnitud.

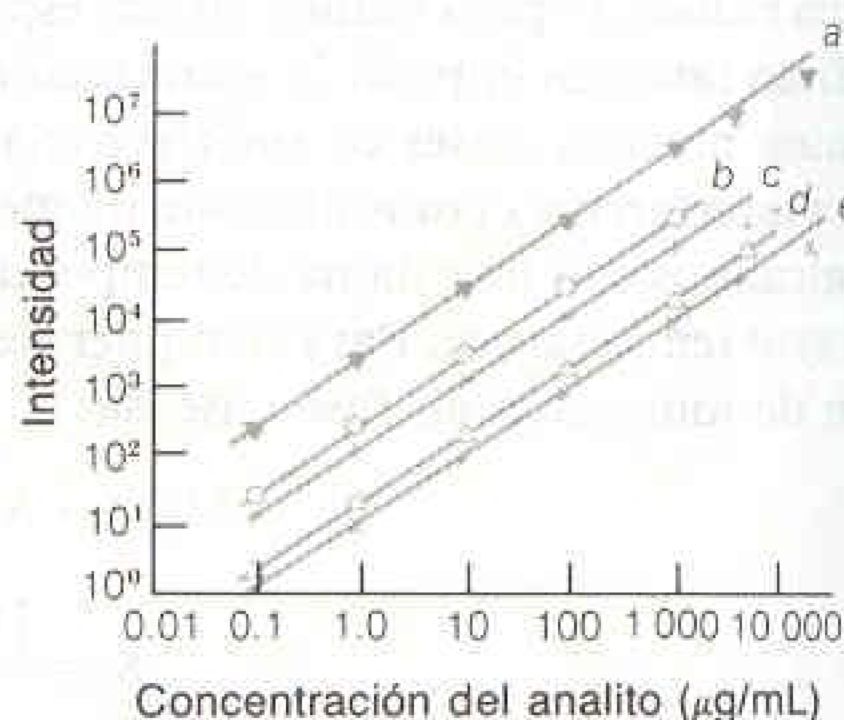


Figura 21-25
Curvas de calibración analíticas para la emisión de (a) Ba^{2+}, (b) Cu^+, (c) Na^+, (d) Fe^+, y (e) Ba^+ en un plasma de acoplamiento inductivo. [R. N. Savage y G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, **51**, 408 (1979).]

Resumen

En la espectroscopía atómica se mide la absorción, la emisión o la fluorescencia de átomos gaseosos. Las muestras líquidas pueden atomizarse mediante una flama, un horno o un plasma. En un mechero de premezcla, la muestra se mezcla con el combustible y el oxidante antes de introducirse en la flama, cuya temperatura se sitúa normalmente en el intervalo de 2 300 a 3 400 K. El combustible y el oxidante que se eligen determinan la temperatura de la flama e influyen en la amplitud de las interferencias espectral, química o por ionización que podrían encontrarse. La inestabilidad

de la temperatura de la flama tiene poco efecto sobre la absorción atómica, pero un gran efecto sobre la emisión atómica porque la población en el estado excitado depende considerablemente de la temperatura. Un horno calentado eléctricamente requiere una cantidad de muestra mucho menor que una flama, y tiene menor límite de detección, pero es menos preciso. En un plasma de acoplamiento inductivo, una bobina de inducción alimentada por radiofrecuencia se utiliza para calentar iones Ar en una corriente de gas argón a una temperatura entre 6 000 y 10 000 K. A estas temperaturas, la emisión de los iones de átomos excitados es la señal dominante. En un plasma de acoplamiento inductivo hay poca interferencia química y espectral; la temperatura de su flama es muy estable y se observa poca autoabsorción.

La instrumentación para la espectroscopía atómica es similar a la de la espectroscopía ordinaria, pero la muestra debe atomizarse, la fuente de radiación debe ser altamente monocromática, y la señal de fondo debe sustraerse. Las lámparas con cátodo hueco, fabricadas con el elemento analito, se utilizan para obtener líneas atómicas más estrechas que las de vapor atómico (cuyas líneas son ensanchadas por colisiones y por efecto Doppler). La corrección para considerar la señal de fondo debida a la emisión suele implicar el uso de un entrecortador mecánico de haz. La corrección para considerar la dispersión accidental de luz y el fondo espectral puede hacerse midiendo la absorción con una lámpara de deuterio de banda ancha o considerando la señal de fondo por efecto Zeeman, en virtud del cual por acción de un campo magnético los niveles energéticos atómicos pasan periódicamente de estar a no estar en resonancia con la frecuencia de la lámpara. En ocasiones es posible reducir la interferencia química mediante el uso de tampones de interferencia química, los cuales protegen al analito de reacciones con especies interferentes. La interferencia por ionización a menudo puede suprimirse en la flama agregando a la muestra elementos fácilmente ionizables, como Cs. Los métodos analíticos en los que se emplean curvas patrón, adición de patrón o patrones internos pueden aplicarse al análisis cuantitativo por espectroscopía atómica.

Terminología

aerosol (*aerosol*)
atomización (*atomization*)
autoabsorción (*self-absortion*)
Boltzmann, distribución de (*Boltzmann distribution*)
Doppler, efecto (*Doppler effect*)
ensanchamiento por efecto de presión (*pressure broadening*)
entrecortador de haz (*beam chopper*)
espectroscopía atómica de absorción (*atomic absorption spectroscopy*)
espectroscopía atómica de emisión (*atomic emission spectroscopy*)
espectroscopía atómica de fluorescencia (*atomic fluorescence spectroscopy*)
horno de grafito (*graphite furnace*)
interferencia espectral (*spectral interference*)
interferencia por ionización (*ionization interference*)
Interferencia química (*chemical interference*)
lámpara de cátodo hueco (*hollow cathode lamp*)
límite de detección (*detection limit*)
matriz (*matrix*)
mechero de premezcla (*premix burner*)
método de adición de patrón (*standard addition method*)
modificador de matriz (*matrix modifier*)
nebulización (*nebulization*)
patrón interno (*internal standard*)
plasma de acoplamiento inductivo (*inductively coupled plasma*)
sensibilidad (*sensitivity*)
supresor de ionización (*ionization suppressor*)
tampón de interferencia química (*releasing agent*)

Ejercicios

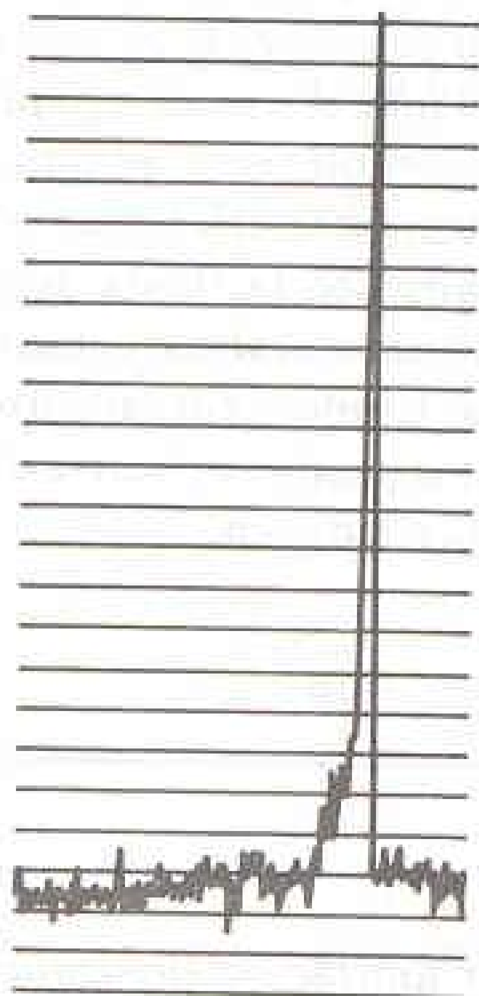
21-A. Se determina Li por el método de adición de patrón utilizando emisión atómica. A partir de los datos de la tabla siguiente, calcule la concentración de Li en el problema. El patrón de Li contiene 1.62 μg Li/mL.

Problema (mL)	Patrón (mL)	Volumen final	Intensidad de emisión (unidades arbitrarias)
10.00	0.00	100.0	309
10.00	5.00	100.0	452
10.00	10.00	100.0	600
10.00	15.00	100.0	765
10.00	20.00	100.0	906

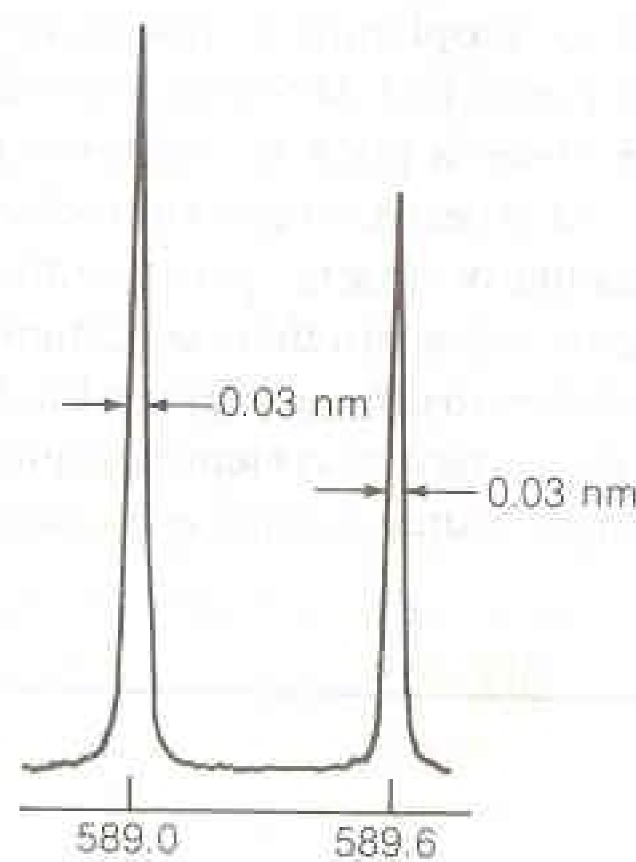
21-B. Se utiliza Mn como patrón interno para medir Fe por absorción atómica. Una mezcla patrón que contiene 2.00 μg Mn/mL y 2.50 μg Fe/mL da un cociente de señales (señal de Fe/señal de Mn) = 1.05. Se preparan 6.00 mL de una mezcla constituida por

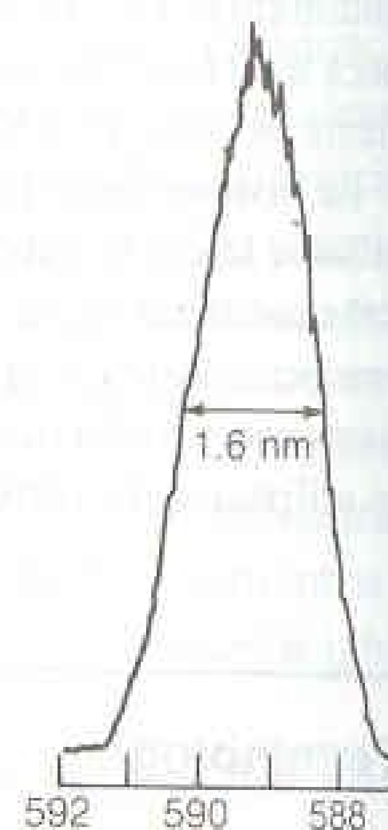
5.00 mL de solución problema de Fe y 1.00 mL de solución con 13.5 μg Mn/mL. La absorbancia de esta mezcla a la longitud de onda del Mn fue de 0.128, y la absorbancia a la longitud de onda del Fe fue de 0.185. Calcule la molaridad de la solución problema de Fe.

21-C. La señal de absorción atómica que se muestra se obtuvo con 0.048 5 μg Fe/mL en un horno de grafito. Estime el límite de detección para el Fe.



21-D. En la figura que sigue se ilustran los espectros atómicos de excitación de fluorescencia por laser y de emisión para el sodio en una flama de aire-acetileno. En el espectro de *excitación*, se efectuó un barrido del láser (ancho de banda = 0.03 nm) a lo largo de varias longitudes de onda, mientras que el monocromador detector (ancho de banda = 1.6 nm) se fijó cerca de 589 nm. En el espectro de *emisión*, el laser se fijó a 589.0 nm, y se varió la longitud de onda del monocromador detector. Explique por qué el espectro de emisión tiene una banda ancha, mientras que el de excitación tiene dos líneas estrechas. ¿Cómo pueden ser mucho más estrechas las líneas de excitación que la banda del monocromador detector?





Espectros de excitación de fluorescencia y de emisión de las dos líneas D del sodio en una flama de aire-acetileno. (a) El barrido laser se hizo en el espectro de excitación. (b) El barrido del monocromador se hizo en el espectro de emisión. El ancho de ranura del monocromador fue el mismo para ambos espectros. [S. J. Weeks, H. Haraguchi y J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **50**, 360 (1978).]

Problemas

A21-1. ¿En cuál técnica de espectroscopía atómica, de absorción o de emisión, es más crítica la estabilidad de la temperatura? ¿Por qué?

A21-2. Enumere las ventajas y desventajas de los hornos comparados con las flamas en la espectroscopía atómica de absorción.

A21-3. Establezca las ventajas y desventajas del plasma de acoplamiento inductivo comparado con las flamas ordinarias en la espectroscopía atómica.

A21-4. Explique qué se entiende por efecto Doppler. Argumente por qué el ensanchamiento Doppler aumenta al aumentar la temperatura y al disminuir la masa en la ecuación 21-5.

A21-5. Explique cómo trabajan las siguientes técnicas de corrección para considerar la señal de fondo:
(a) entrecortador de haz
(b) lámpara de deuterio
(c) efecto Zeeman

A21-6. Explique qué se entiende por interferencia espectral, química y por ionización.

A21-7. ¿Por qué un patrón interno es más apropiado para análisis cuantitativo cuando se esperan pérdidas inevitables de muestra durante la preparación de ésta?

A21-8. *Adición de patrón.* Un problema que contiene un elemento X se mezcló con alícuotas de una solución patrón del elemento X para espectroscopía atómica de absorción. La solución patrón contiene 1 000.0 μg de X por mililitro.

Volumen del problema (mL)	Volumen del patrón (mL)	Volumen total (mL)	Absorbancia
10.00	0	100.0	0.163
10.00	1.00	100.0	0.240
10.00	2.00	100.0	0.319
10.00	3.00	100.0	0.402
10.00	4.00	100.0	0.478

(a) Calcule la concentración (μg X/mL) de patrón agregado en cada solución.
(b) Trace una gráfica similar a la de la Fig. 21-22. A partir de esa gráfica determine la concentración de X en el problema.

A21-9. *Patrón interno.* (Siga los pasos del ejemplo sobre patrones internos de la Secc. 21-4 para trabajar este problema.) Se prepara una solución mezclando 10.00 mL de un problema (X) con 5.00 mL de patrón (S) que contiene 8.24 μg S/mL y se diluye a 50.0 mL. El cociente de las señales medidas es (señal debida a X/señal debida a S) = 1.69.
(a) En un experimento por separado se encuentra que para concentraciones iguales de X y de S, la intensidad de la señal debida a X es 0.93 veces la debida a S. Encuentre la concentración de X en el problema.
(b) Conteste la misma pregunta si en un experimento por separado se halla que para una concentración de X = 3.42 veces la concentración de S, la señal debida a X es 0.93 veces la debida a S.

A21-10. Dada la ecuación 21-2, calcule la longitud de onda (nanómetros) de la emisión de átomos excitados que se ubican 3.371×10^{-19} J por molécula arriba del estado basal.

A21-11. Deduzca las entradas para 500 nm en la Tabla 21-2. ¿Cuál sería el valor de N^*/N_0 a 6 000 K si $g^* = 3$ y $g_0 = 1$?

A21-12. Una serie de patrones de potasio da las siguientes intensidades de emisión a 404.3 nm. Encuentre la concentración de potasio en el problema.

Muestra (μg K /mL)	Emisión relativa
Blanco	000
5.00	124
10.00	243
20.0	486
30.0	712
Problema	417

21-13. Calcule el ancho de línea espectral Doppler en Hz ($= s^{-1}$) para la línea de 589 nm del Na y para la línea de 254 nm del Hg, ambas a 2 000 K.

21-14. Para los átomos de Ca, el primer estado excitado se alcanza por absorción de luz con lambda = 422.7 nm.
(a) ¿Cuál es la diferencia de energía (kJ por mol) entre el estado basal y el estado excitado?
(b) Para el Ca, la relación de degeneraciones es $g^*/g_0 = 3$. ¿Cuál es la relación N^*/N_0 a 2 500 K?
(c) ¿En qué porcentaje cambiará la fracción del inciso b al elevarse la temperatura en 15 K?
(d) ¿Qué valor tendrá el cociente N^*/N_0 a 6 000 K?

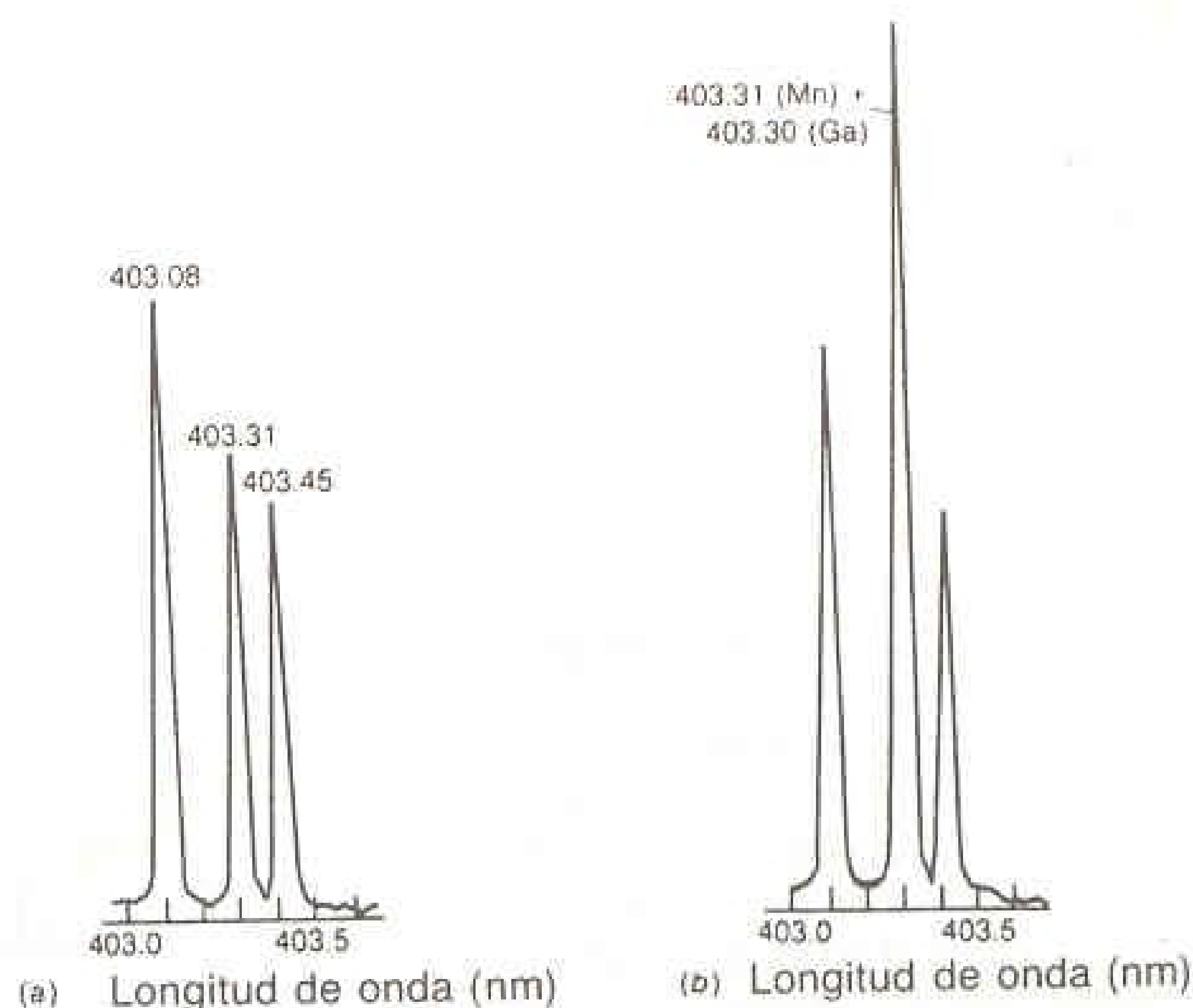
21-15. Se estudió una serie de muestras de Ca y Cu para determinar la absorbancia atómica de cada elemento.

Ca (μg/mL)	$A_{422.7}$	Cu (μg/mL)	$A_{324.7}$
1.00	0.086	1.00	0.142
2.00	0.177	2.00	0.292
3.00	0.259	3.00	0.438
4.00	0.350	4.00	0.576

(a) Determine la absorbancia relativa promedio ($A_{324.7}/A_{422.7}$) producida por concentraciones iguales (μg/mL) de Ca y Cu.
(b) Se utiliza Cu como patrón interno en una determinación de Ca. Una muestra que se sabe contiene 2.47 μg Cu/mL produce $A_{324.7}$ = 0.269 y $A_{422.7}$ = 0.218. Calcule la concentración de Ca en microgramos por mililitro.

21-16. En la Fig. 21-21, una muestra que contiene 1.00 μg Fe/mL produce una absorbancia de 0.055. Estime la sensibilidad de este espectrómetro para el Fe.

21-17. Enseguida se presentan los espectros de excitación de fluorescencia de soluciones de Mn y Mn + Ga. La línea del Ga está a menos de 0.2 nm de las tres líneas de Mn. Explique por qué no hay interferencia espectral causada por el Ga en el análisis por espectroscopía atómica de excitación de fluorescencia por laser para Mn, aun cuando el ancho de banda del monocromador detector se fija en 1.0 nm. Puede referirse al Ejercicio 21-D para resolver este problema.



Excitación de fluorescencia de una solución que contiene (a) 1 μg Mn/mL y (b) 1 μg Mn/mL más 5 μg Ga/mL. [S. J. Weeks, H. Haraguchi y J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **50**, 360 (1978).]

22 Introducción a las Separaciones Analíticas

La enorme mayoría de los problemas analíticos reales comienzan con una compleja mezcla a partir de la cual es necesario aislar, identificar y cuantificar uno o más componentes. La pregunta por contestar puede ser de carácter cualitativo ("¿Cuál es el componente?") o cuantitativo ("¿En qué cantidad se encuentra ese componente?"). Por ejemplo, una planta procesadora de alimentos recibe un embarque de plástico para empaque el cual tiene un olor a humedad, que lo hace inadecuado para envolver alimentos. Las preguntas por responder son: "¿Cuál es la causa de ese olor y cómo puede evitarse que se vuelva a presentar? El primer paso es aislar el componente de olor indeseado de la mezcla compleja de compuestos orgánicos volátiles que se evaporan del plástico. Para ello, éste se calienta a 100°C en un recipiente cerrado que tiene un tabique de goma (un disco suave) a través del cual puede extraerse gas por medio de una jeringa. El gas se inyecta entonces en un cromatógrafo de gases como los que se estudiarán en el siguiente capítulo. En la Fig. 22-1 se presentan diez componentes importantes y varios secundarios

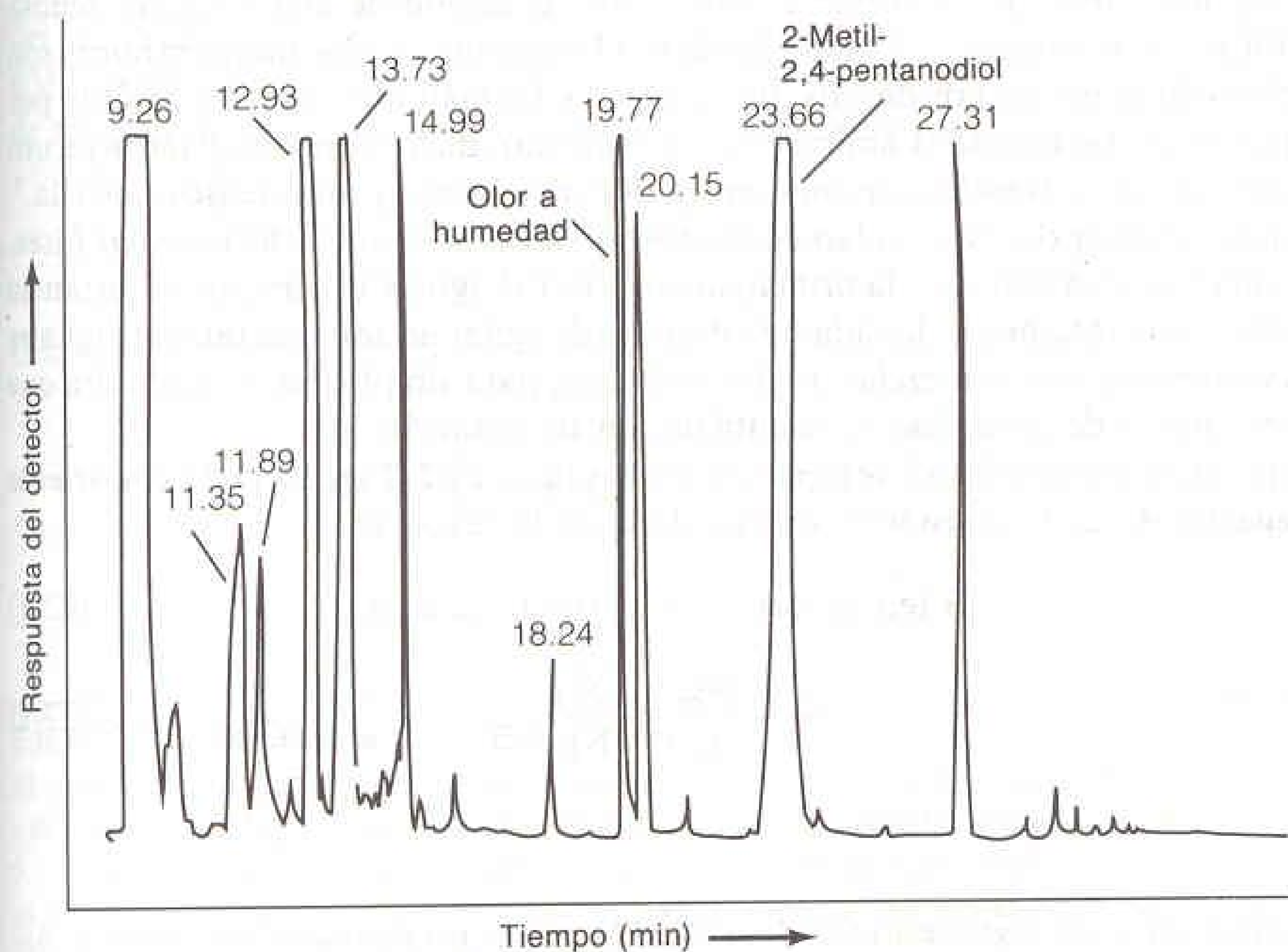


Figura 22-1
Compuestos volátiles liberados del material plástico para envoltura. Cada pico corresponde a un componente que emerge de la columna cromatográfica de gases en distintos momentos. [De R. J. McGorrin, T. R. Pofahl y W. R. Croasmun, *Anal. Chem.*, 59, 1109A (1987).]

liberados del plástico. Se encuentra que el olor a humedad se presenta sólo en el caso del compuesto que emerge a los 19.77 min. En experimentos posteriores este componente se transfiere del cromatógrafo a un espectrómetro de masa o a un espectrofotómetro de infrarrojo, y ambos ayudan a proponer posibles estructuras. Por último, se sintetiza una muestra real del compuesto sospechoso, y se halla que tiene las mismas propiedades cromatográficas y espectroscópicas —así como el olor— del problema.

Resulta que el compuesto con olor a humedad es 4,4,6-trimetil-1,3-dioxano, que se produce por la reacción de 2-metil-2,4-pentanodiol con formaldehído:

OH OH $\xrightarrow{H_2C{=}O,\ H^+}$ O O

2-Metil-2,4-pentanodiol — 4,4,6-Trimetil-1,3-dioxano (problema con olor a humedad)

El 2-metil-2,4-pentanodiol se utiliza como recubrimiento para mejorar la adhesión de las tintas a la película de plástico. En este lote en particular permaneció un exceso de recubrimiento, que al parecer reaccionó con formaldehído (de fuentes desconocidas) durante el almacenamiento. Una vez que se sabe cómo se produjo el olor a humedad, el fabricante del plástico puede impedir que vuelva a presentarse en el futuro.

El aislamiento del compuesto deseado de una mezcla es un paso desafiante y crucial en el proceso analítico. En este capítulo se analizan los fundamentos de las separaciones, y en el siguiente se describen métodos de separación importantes.

22-1 EXTRACCIÓN CON SOLVENTE

En su forma más simple, **extracción** significa la transferencia de un soluto de una fase líquida a otra. El caso más común es la extracción de una solución acuosa con un solvente orgánico. El éter dietílico, el benceno y otros hidrocarburos son solventes comunes menos densos que el agua, y forman una fase que se sitúa por encima de la fase acuosa (Lámina 15). Cloroformo, diclorometano y tetracloruro de carbono son solventes comunes *inmiscibles* en el agua y más densos que ella.† En una mezcla de dos fases, algo de los dos solventes se encuentra en *ambas* fases, pero una fase está constituida principalmente por el agua y la otra por la sustancia orgánica. Los volúmenes de cada fase después de agitar no son exactamente iguales a los volúmenes que se mezclaron. Sin embargo, para simplificar se supondrá que los volúmenes de cada fase no cambian con la agitación.

Dos líquidos son **miscibles** cuando forman una sola fase al ser mezclados en cualquier proporción. Son *inmiscibles* cuando permanecen en fases separadas (Lámina 15).

Supóngase que el soluto S se reparte entre las fases 1 y 2 (Fig. 22-1). El **coeficiente de reparto**, *K*, es la constante de equilibrio de la reacción

$$\text{S (en la fase 1)} \rightleftharpoons \text{S (en la fase 2)} \qquad (22\text{-}1)$$

$$K = \frac{\mathcal{A}_{S_2}}{\mathcal{A}_{S_1}} \approx \frac{[S]_2}{[S]_1} \qquad (22\text{-}2)$$

† Siempre que pueda elegirse entre $CHCl_3$ y CCl_4, debe optarse por el primero, menos tóxico. Asimismo, el tolueno es muy preferible sobre el benceno (que es carcinógeno), si es posible elegir entre estos dos compuestos.

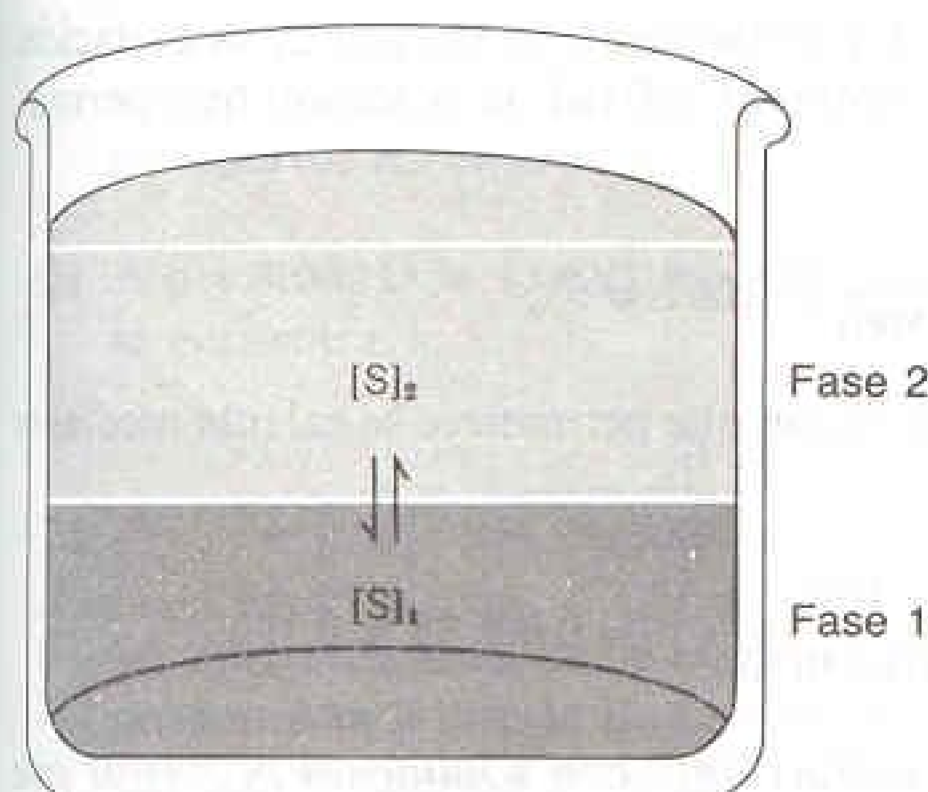


Figura 22-2
Reparto de un soluto entre dos fases líquidas.

donde $\mathcal{A}_{S_1}$ se refiere a la actividad del soluto en la fase 1. En solución diluida, el cociente de actividades puede sustituirse por el de concentraciones.

La concentración puede desviarse notablemente de la actividad en soluciones concentradas, con las que se trabaja a menudo. Sin embargo, dado el escaso conocimiento sobre los coeficientes de actividad, el coeficiente de reparto se expresará en términos de concentraciones.

Supóngase que un volumen V_1 del solvente 1 que contiene m moles del soluto S se extrae con un volumen V_2 del solvente 2. Sea q la fracción remanente de S en la fase 1 cuando se alcanza el equilibrio. En consecuencia, la molaridad en la fase 1 será qm/V_1. La fracción del soluto total que se transfiere a la fase 2 es $(1 - q)$, y la molaridad en la fase 2 es $(1 - q)m/V_2$. Sustituyendo estos valores de molaridad en la ecuación 22-2 se obtiene

$$K = \frac{(1 - q)m/V_2}{qm/V_1} \qquad (22\text{-}3)$$

de donde puede despejarse q:

$$q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \qquad (22\text{-}4)$$

La ecuación 22-4 indica que la fracción de soluto remanente en la fase 1 depende del coeficiente de reparto y de los volúmenes de las dos fases. Si las fases se separan y si una nueva cantidad de solvente 2 puro se mezcla con la fase 1, la fracción de soluto remanente en esta última fase en equilibrio será

$$\text{Fracción remanente después de dos extracciones} = q \cdot q = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2}\right)^2 \qquad (22\text{-}5)$$

Ejemplo para la ecuación 22-5: Si $q = 1/4$, entonces 1/4 del soluto permanece en la fase 1 después de la extracción. Una segunda extracción reducirá la concentración a 1/4 del valor después de la primera extracción $= (1/4)(1/4) = 1/16$ de la concentración inicial.

Después de n extracciones con un volumen V_2, la fracción remanente en la fase 1 es

$$\text{Fracción remanente después de } n \text{ extracciones} = q^n = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2}\right)^n \qquad (22\text{-}6)$$

EJEMPLO: Eficiencia de la Extracción

El coeficiente de reparto del soluto A entre el benceno y el agua es de 3 (hay el triple de soluto en la fase bencénica que en la acuosa). Supóngase que 100 mL de una solución acuosa 0.1 M de A se extraen con benceno. ¿Qué fracción de A permanece en la fase acuosa (a) si se hace una extracción con 500 mL del solvente y (b) si se hacen cinco extracciones con 100 mL del solvente?

(a) Si se considera que el agua es la fase 1 y el benceno es la fase 2, la ecuación 22-4 indica que después de una extracción con 500 mL la fracción que permanece en la fase acuosa es

$$q = \frac{100}{100 + (3)(500)} = 0.062 \approx 6\%$$

Son notablemente más eficaces muchas extracciones de poco volumen que unas cuantas extracciones de mucho volumen.

(b) Tras cinco extracciones con 100 mL, la fracción que permanece se calcula mediante la ecuación 22-6:

$$\text{Fracción remanente} = \left(\frac{100}{100 + (3)(100)}\right)^5 = 0.000\,98 \approx 0.1\%$$

Es mucho más eficiente efectuar varias extracciones con volúmenes pequeños que una sola extracción con un volumen grande.

Efectos del pH

Supóngase que el soluto que va a repartirse entre las fases 1 y 2 es una amina con constante de basicidad (básica) K_b. Supóngase además que BH^+ es soluble *sólo* en la fase acuosa (1). Supóngase finalmente que el coeficiente de reparto entre las dos fases de la forma neutra, B, es igual a K. El **coeficiente de distribución**, D, se define como

$$D = \frac{\text{concentración total en la fase 2}}{\text{concentración total en la fase 1}} \tag{22-7}$$

lo cual viene a ser

$$D = \frac{[B]_2}{[B]_1 + [BH^+]_1} \tag{22-8}$$

Al combinar las relaciones $K = [B_2]/[B_1]$ y $K_a = [H^+][B]/[BH^+] = K_w/K_b$ con la ecuación 22-8 se tiene

$$D = \frac{K \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = K \cdot \alpha_{\text{neutra}} \tag{22-9}$$

donde α_{neutra} es la fracción de base débil en la forma neutra, B. (La fracción de un ácido o una base en cada forma protonada se consideró en la Secc. 12-2.) La ecuación 22-9 indica que la distribución de soluto entre las dos fases dependerá del pH.

EJEMPLO: Efecto del pH en la Extracción

Supóngase que $K = 3.0$ y $K_a = 1.0 \times 10^{-9}$. Si de una solución acuosa de una amina 0.010 M se extraen 50 mL con 100 mL de un solvente 2, ¿cuál será la concentración formal del soluto que permanece en la fase acuosa (a) a pH 10.00 y (b) a pH 8.00?

(a) A pH 10.00, $D = (3.0)(1.0 \times 10^{-9})/(1.0 \times 10^{-9} + 1.0 \times 10^{-10}) = 2.73$ (de la ecuación 22-9). La ecuación 22-4 indica que la fracción que permanece en la fase acuosa es

$$q = \frac{50}{50 + (2.73)(100)} = 0.15 \Rightarrow 15\% \text{ queda en el agua}$$

La concentración de la amina en la fase acuosa es 15% de 0.010 M = 0.001 5 M. *En la ecuación anterior se usó el coeficiente de distribución, D, en lugar del coeficiente de reparto, K, de la ecuación 22-4.*

(b) A pH 8.00, $D = (3.0)(1.0 \times 10^{-9})/(1.0 \times 10^{-9} + 1.0 \times 10^{-8}) = 0.273$. Esta vez se encuentra

$$q = \frac{50}{50 + (0.273)(100)} = 0.65 \Rightarrow 65\% \text{ queda en el agua}$$

La concentración en la fase acuosa es 0.006 5 M. A pH 10, la base se encuentra principalmente en la forma B, y se extrae en la fase orgánica. A pH 8, está en la forma BH^+, y permanece en la fase acuosa.

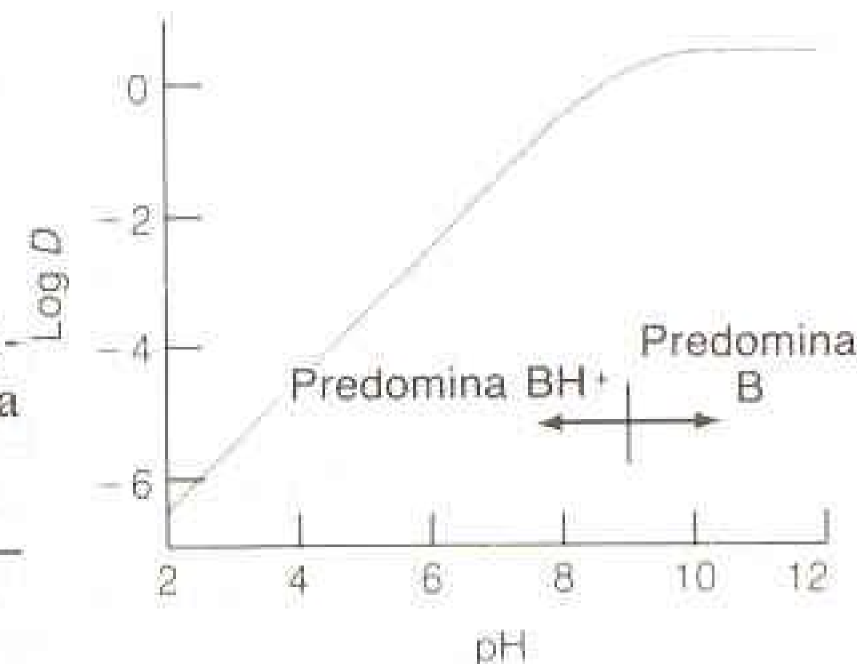


Figura 22-3
Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución para la extracción de una base con un solvente orgánico. En este ejemplo, $K = 3.0$ y $K_b = 1.0 \times 10^{-5}$.

En la Fig. 22-3 se muestra el efecto del pH sobre el cociente de distribución del ejemplo anterior. Cuando se quiere extraer una base en agua, es claro que resulta deseable un pH suficientemente bajo para que la base se encuentre en la forma BH^+. Con el mismo razonamiento, para extraer un ácido (HA) en agua, debe tenerse un pH suficientemente alto para convertir el ácido a la forma A^-.

Desafío: Suponga que el ácido HA (con constante de disociación K_a) se reparte entre la fase acuosa 1 y la fase orgánica 2. Si K es el coeficiente de reparto de HA y se considera que A^- no es soluble en la fase orgánica, demuestra que el coeficiente de distribución está dado por

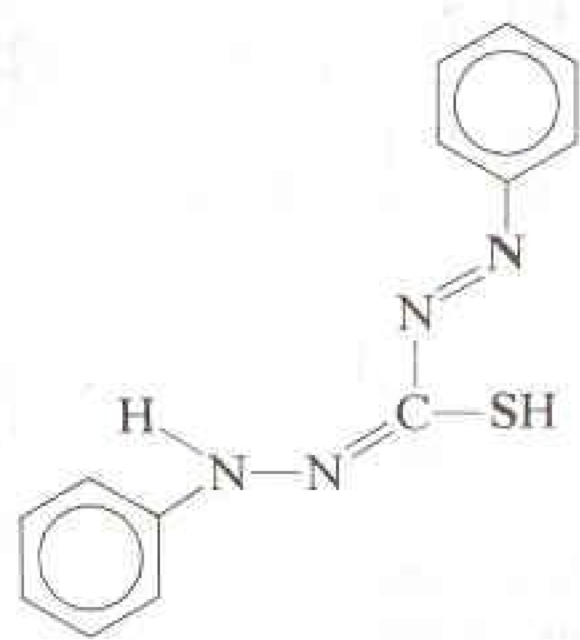
$$D = \frac{K \cdot [H^+]}{[H^+] + K_a} = K \cdot \alpha_{neutra} \qquad (22\text{-}10)$$

donde α_{neutra} es la fracción del ácido débil en la forma neutra, HA.

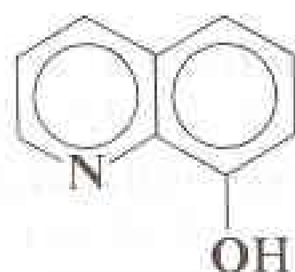
Ecuación para la distribución de HA entre dos fases.

Extracción con un Agente Quelante

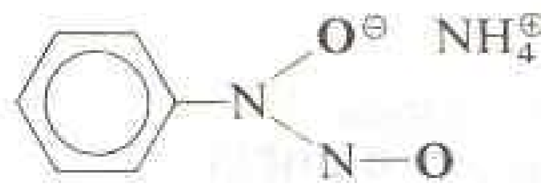
Una forma de separar iones metálicos consiste en complejar selectivamente un ion con un ligando orgánico y extraerlo en un solvente orgánico. Tres ligandos que suelen emplearse para este propósito son:



Ditizona (difeniltiocarbazona)



8-Hidroxiquinolina (oxina)



Cupferrón

Cada ligando puede representarse como un ácido débil, HL, el cual pierde un protón cuando se une a un ion metálico mediante los átomos representados con letras negritas.

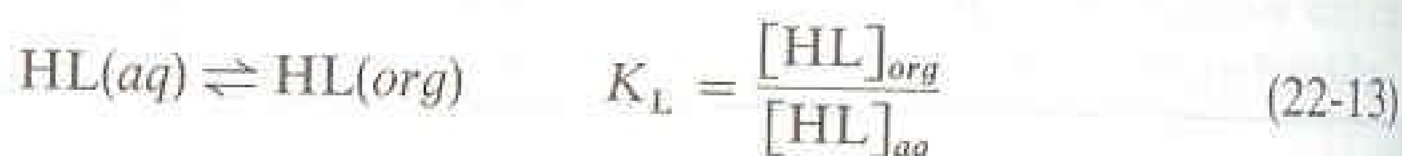
$$HL(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + L^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H^+]_{aq}[L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}} \quad (22\text{-}11)$$

$$nL^-(aq) + M^{n+}(aq) \rightleftharpoons ML_n(aq) \qquad \beta = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}[L^-]^n_{aq}} \quad (22\text{-}12)$$

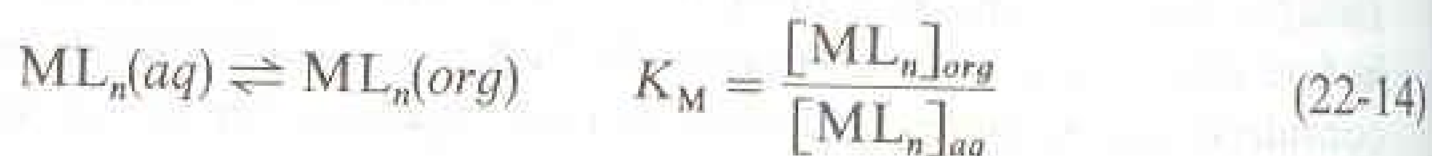
Cada uno de estos ligandos puede reaccionar con diversos iones metálicos, pero puede lograrse cierta selectividad mediante el control del pH. La mayoría de los complejos que pueden extraerse con solventes orgánicos deben ser neutros. Los complejos con carga, como $Fe(EDTA)^-$ o $Fe(1,10\text{-fenantrolina})_3^{2+}$, no son muy solubles en solventes orgánicos.

Se supone que M^{n+} está en la fase acuosa y que ML_n está en la fase orgánica.

Deduzcamos una ecuación para el coeficiente de distribución de un metal entre las dos fases en condiciones particulares (pero comunes). Se supondrá que esencialmente todo el metal en la fase acuosa está en la forma M^{n+}, y que en la fase orgánica todo está en la forma ML_n (Fig. 22-4). Los coeficientes de reparto para el ligando y el complejo son como sigue:



$$HL(aq) \rightleftharpoons HL(org) \qquad K_L = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \quad (22\text{-}13)$$



$$ML_n(aq) \rightleftharpoons ML_n(org) \qquad K_M = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}} \quad (22\text{-}14)$$

donde, como de costumbre, *aq* se refiere a la fase acuosa, y *org* se refiere a la fase orgánica.

El coeficiente de distribución que se busca es

$$D = \frac{[\text{metal total}]_{org}}{[\text{metal total}]_{aq}} \approx \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (22\text{-}15)$$

Con base en las ecuaciones 22-14 y 22-12, puede escribirse

$$[ML_n]_{org} = K_M[ML_n]_{aq} = K_M\beta[M^{n+}]_{aq}[L^-]^n_{aq} \quad (22\text{-}16)$$

Sustituyendo el valor de $[L^-]_{aq}$ de la ecuación 22-11 se tiene

$$[ML_n]_{org} = \frac{K_M\beta[M^{n+}]_{aq}K_a^n[HL]^n_{aq}}{[H^+]^n_{aq}} \quad (22\text{-}17)$$

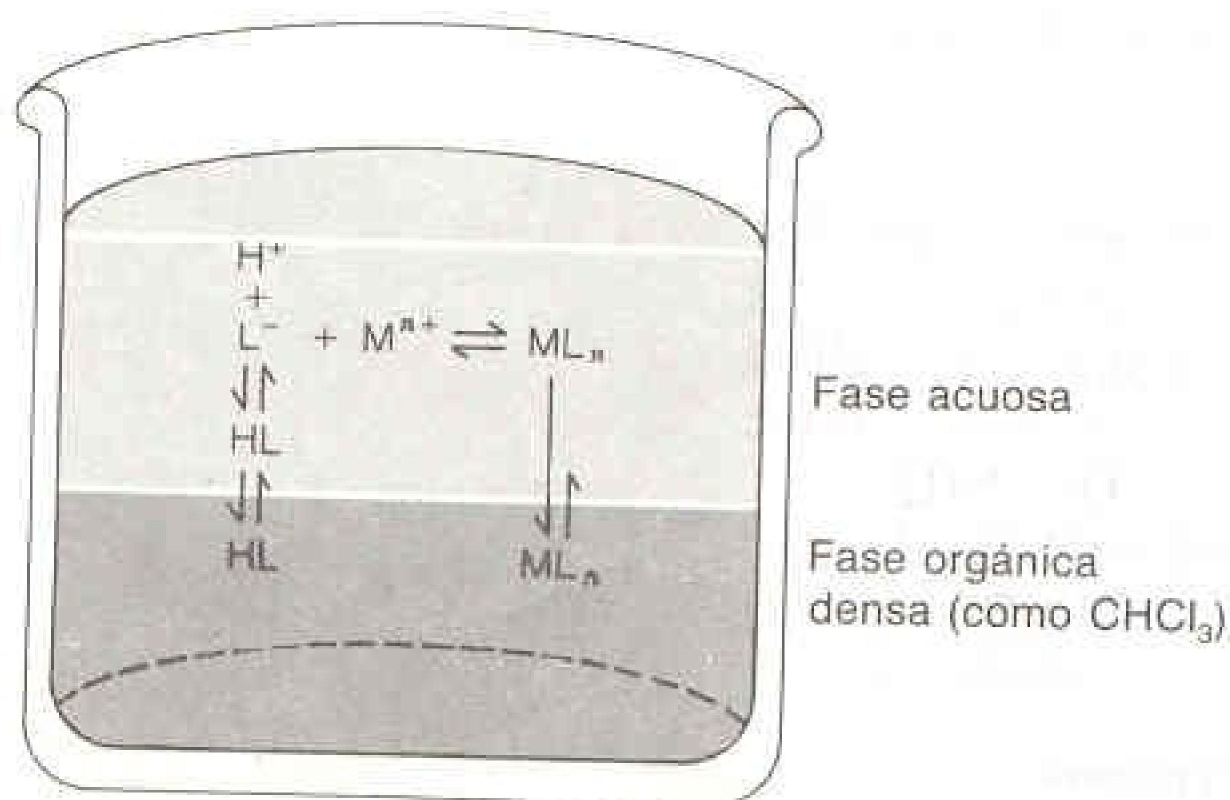


Figura 22-4
Extracción de un ion metálico con un agente quelante. Se supone que la forma del metal que predomina en la fase acuosa es M^{n+}, y que la predominante en la fase orgánica es ML_n

Introduciendo este valor de $[ML_n]_{org}$ en la ecuación 22-15:

$$D \approx \frac{K_M \beta K_a^n [HL]_{aq}^n}{[H^+]_{aq}^n} \qquad (22\text{-}18)$$

Como la mayor parte del HL suele encontrarse en la fase orgánica, puede utilizarse la ecuación 22-13 para transformar la ecuación 22-18 en una forma más útil:

$$D \approx \frac{K_M \beta K_a^n}{K_L^n} \frac{[HL]_{org}^n}{[H^+]_{aq}^n} \qquad (22\text{-}19)$$

Véase en el Problema 22-18 un punto de vista alternativo de la ecuación 22-19.

La ecuación 22-19 indica que el coeficiente de distribución para la extracción de un ion metálico depende del pH y de la concentración del ligando. Puesto que las constantes de equilibrio son distintas para cada metal, a menudo es posible seleccionar un pH al que D sea grande para un metal y pequeño para otro. Por ejemplo, en la Fig. 22-5 se muestra que el Cu^{2+} puede separarse de Pb^{2+} y de Zn^{2+} por extracción con ditizona a pH 5. La Demostración 22-1 ilustra cómo es que la extracción con ditizona depende del pH.

La distribución del metal entre las dos fases depende del pH. Puede elegirse un pH para llevar el metal a una u otra fase.

Algunas Estrategias para la Separación

La separación por extracción es en gran medida un arte, en el que se precisan ideas lúcidas y el descubrimiento por ensayo y error de las condiciones adecuadas (solventes, pH, quelantes, etc.). Aquí sólo se mencionarán estrategias que se han utilizado con éxito en la realización de separaciones.

A veces pueden extraerse **pares iónicos** de una fase acuosa con una fase orgánica. Por ejemplo, el ion $FeCl_4^-$ puede extraerse de HCl 6 M con éter dietílico en la forma de un par iónico fuertemente asociado que puede escribirse $FeCl_4^- \cdot H^+$, sin carga neta. El coeficiente de distribución es una función muy sensible de las condiciones experimentales, ya que con un exceso o una cantidad insuficiente de HCl, la extracción de $FeCl_4^- \cdot H^+$ resulta incompleta. Las condiciones óptimas sólo pueden encontrarse por ensayo y error.

Un par iónico es un par de iones asociados por atracción electrostática. En los solventes con baja constante dieléctrica, los iones tienden a asociarse en pares.

Un ion que con un agente quelante no selectivo forma un complejo extraíble puede aislarse enmascarando los otros iones de la muestra. Por ejemplo, el citrato

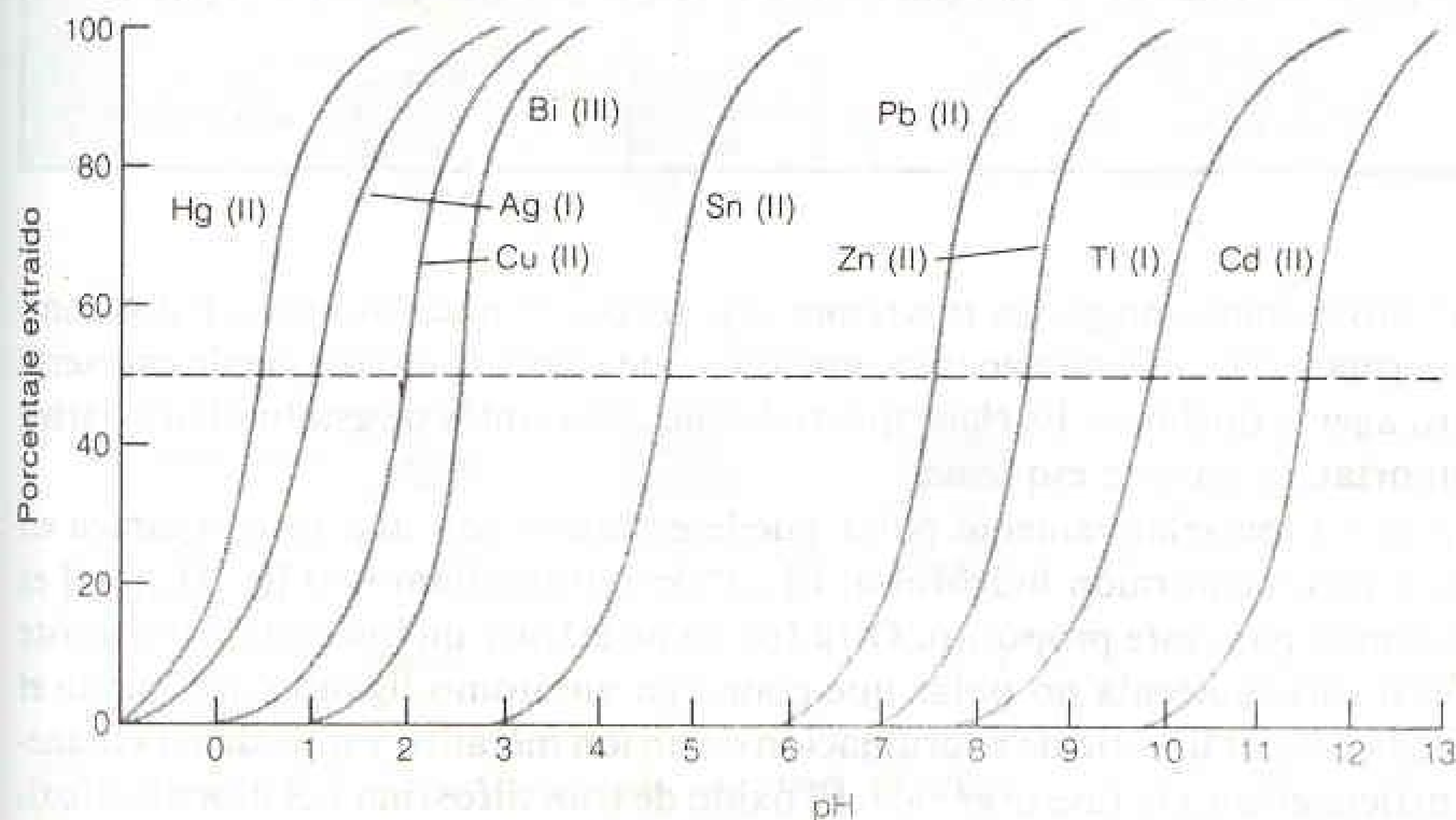
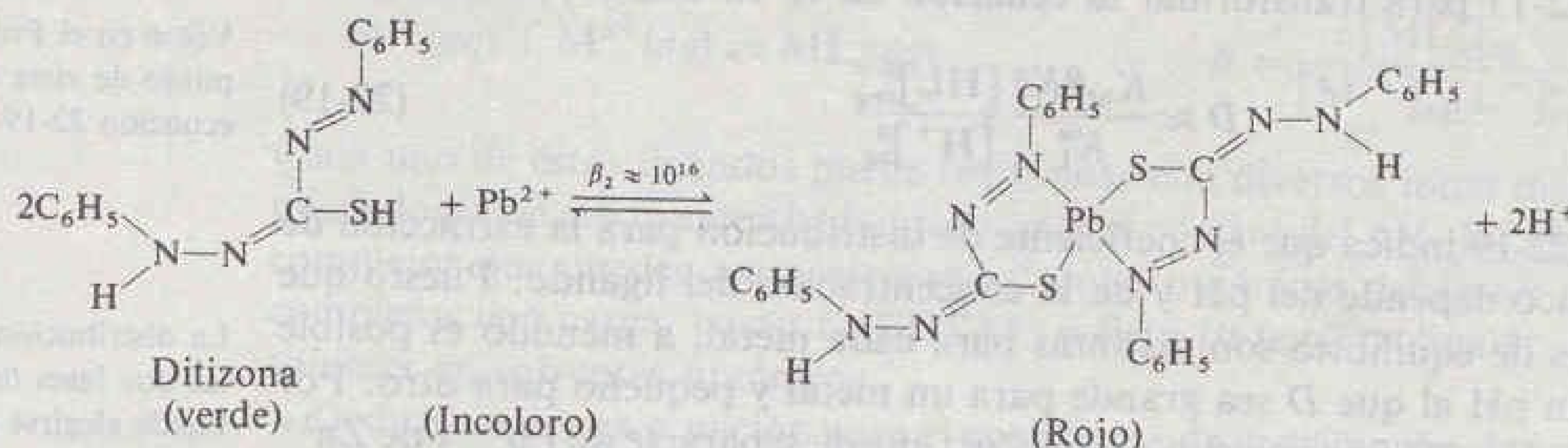


Figura 22-5
Extracción de iones metálicos con ditizona en CCl_4. [Adaptado de G. H. Morrison y H. Freiser, en C. L. Wilson y D. Wilson, comps., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IA (Nueva York: Elzevier, 1959).]

Demostración 22-1 EXTRACCIÓN CON DITIZONA

La ditizona (difeniltiocarbazona) es un compuesto de color verde, soluble en solventes orgánicos no polares e insoluble en agua por debajo de pH 7. Forma complejos hidrófobos de color rojo con la mayoría de los iones metálicos divalentes y trivalentes.



La ditizona se utiliza ampliamente para realizar extracciones analíticas, para determinaciones colorimétricas de iones metálicos y para eliminar trazas de metales de tampones acuosos.

En la última aplicación, un tampón acuoso se extrae repetidamente con una solución verde de ditizona en $CHCl_3$ o CCl_4. Siempre que la fase orgánica se vuelve roja, significa que se extraen iones metálicos del tampón. Cuando los extractos son verdes, ello es una indicación de que se han eliminado las últimas trazas de iones metálicos. Entre los elementos que reaccionan con la ditizona se incluyen Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Se, Te y Po. En la Fig. 22-5 se observa que sólo ciertos iones metálicos se extraen a un pH dado.

El equilibrio entre el ligando (verde) y el complejo (rojo) se demuestra de manera ingeniosa utilizando tubos de ensayo grandes, con tapones de goma firmemente ajustados. En cada tubo se coloca un poco de hexano y unos cuantos mililitros de solución de ditizona (que se prepara disolviendo 1 mg de ditizona en 100 mL de $CHCl_3$). Al tubo A se agrega agua destilada, al tubo B, agua corriente, y al tubo C, $Pb(NO_3)_2$ 2 mM. Después de agitar y dejar reposar, los tubos B y C contienen una fase superior roja, mientras que en A ésta permanece verde.

El equilibrio de los protones que se indica en la reacción anterior se demuestra agregando unas cuantas gotas de HCl 1 M al tubo C. Después de agitar, la ditizona recupera su color verde. La competencia con un ligando más fuerte se demuestra agregando unas cuantas gotas de solución de EDTA 0.05 M al tubo B. De nuevo, la agitación causa el regreso al color verde.

+ Un experimento en el que se utiliza una separación de pendiente del pH de $^{212}Bi^{3+}$ radiactivo a partir de $^{212}Pb^{2+}$ con ditizona al pH ≈ 3, ha sido descrito por D. M. Downwy, D. D. Farnsworth, y P. G. Lee [*J. Chem. Ed.*, **61**, 259 (1984)].

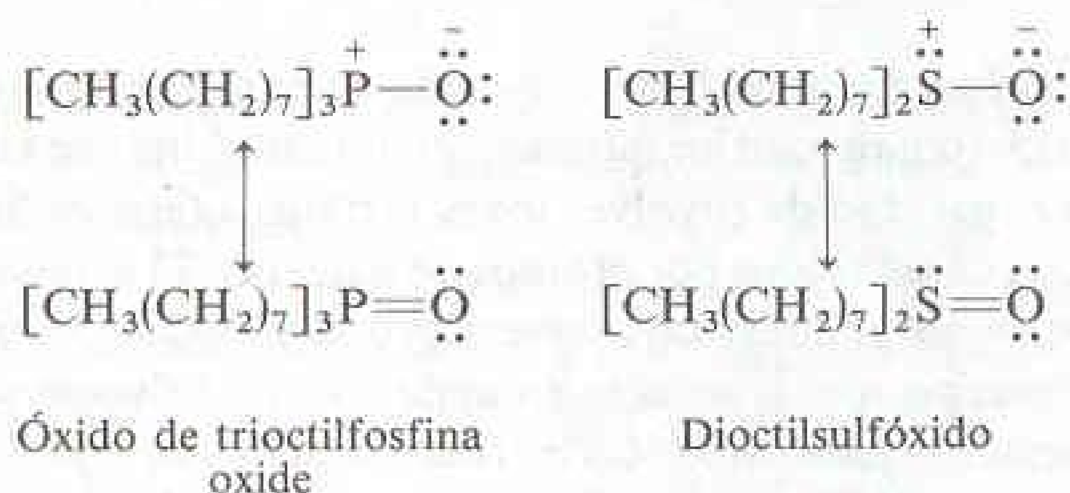
y el tartrato forman complejos fuertemente polares con muchos iones. Estos complejos permanecen en la fase acuosa, mientras que el ion de interés puede extraerse con otro agente quelante. Es claro que todas las constantes de estabilidad relativa son importantes en este esquema.

Algunas técnicas de extracción:

1. extracción de pares iónicos
2. enmascaramiento de iones interferentes
3. uso de un contraión hidrófobo
4. uso de un ligando hidrófobo

A veces un ion relativamente polar puede extraerse con una fase orgánica en presencia de un contraión hidrófobo. El catión tetrabutilamonio $[(C_4H_9)_4N^+]$ es de uso común para este propósito. Otra forma de extraer un ion metálico consiste en utilizar una molécula no polar que contenga un átomo ligando apropiado el cual pueda ocupar un sitio de coordinación de un ion metálico y que, de esta manera, transfiera el ion a la fase orgánica. El óxido de trioctilfosfina y el dioctilsulfóxi-

do son ejemplos de ligandos hidrófobos que pueden interactuar con cationes mediante sus átomos de oxígeno:



Los éteres corona y los ionóforos, que se describen en el Recuadro 22-1, se sintetizan específicamente para extraer iones metálicos con solventes no polares.

22-2 DISTRIBUCIÓN A CONTRACORRIENTE

La **distribución a contracorriente** es un proceso de extracción en serie ideado por L. C. Craig en 1949. El proceso es una poderosa mejora de la extracción líquido-líquido. Aunque la distribución a contracorriente ha sido sustituida casi del todo por los métodos cromatográficos de separación, su teoría merece ser estudiada porque proporciona las bases para entender la cromatografía. Los aparatos automáticos de separación a contracorriente en los que se utiliza un campo centrífugo para ayudar a separar las fases son todavía idóneos para ciertas separaciones a gran escala de medicamentos delicados y de moléculas biológicas.[†]

El objetivo de la distribución a contracorriente es separar dos o más solutos uno de otro mediante una serie de repartos entre dos fases líquidas. El esquema se muestra en la Fig. 22-6. En el paso 0 se ejecuta una extracción simple. Una fracción de cada soluto aparecerá en cada fase. Una condición necesaria para la

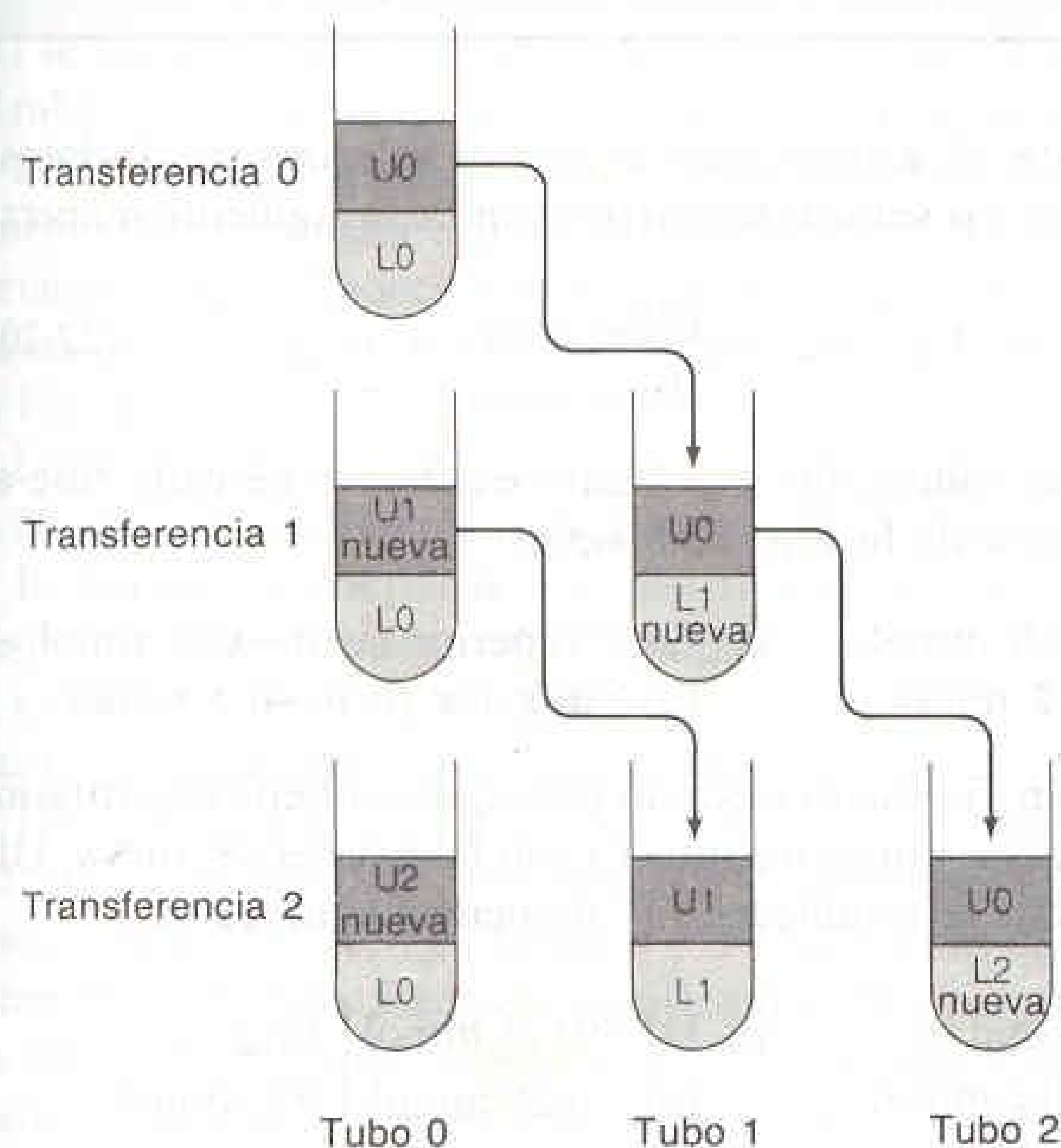
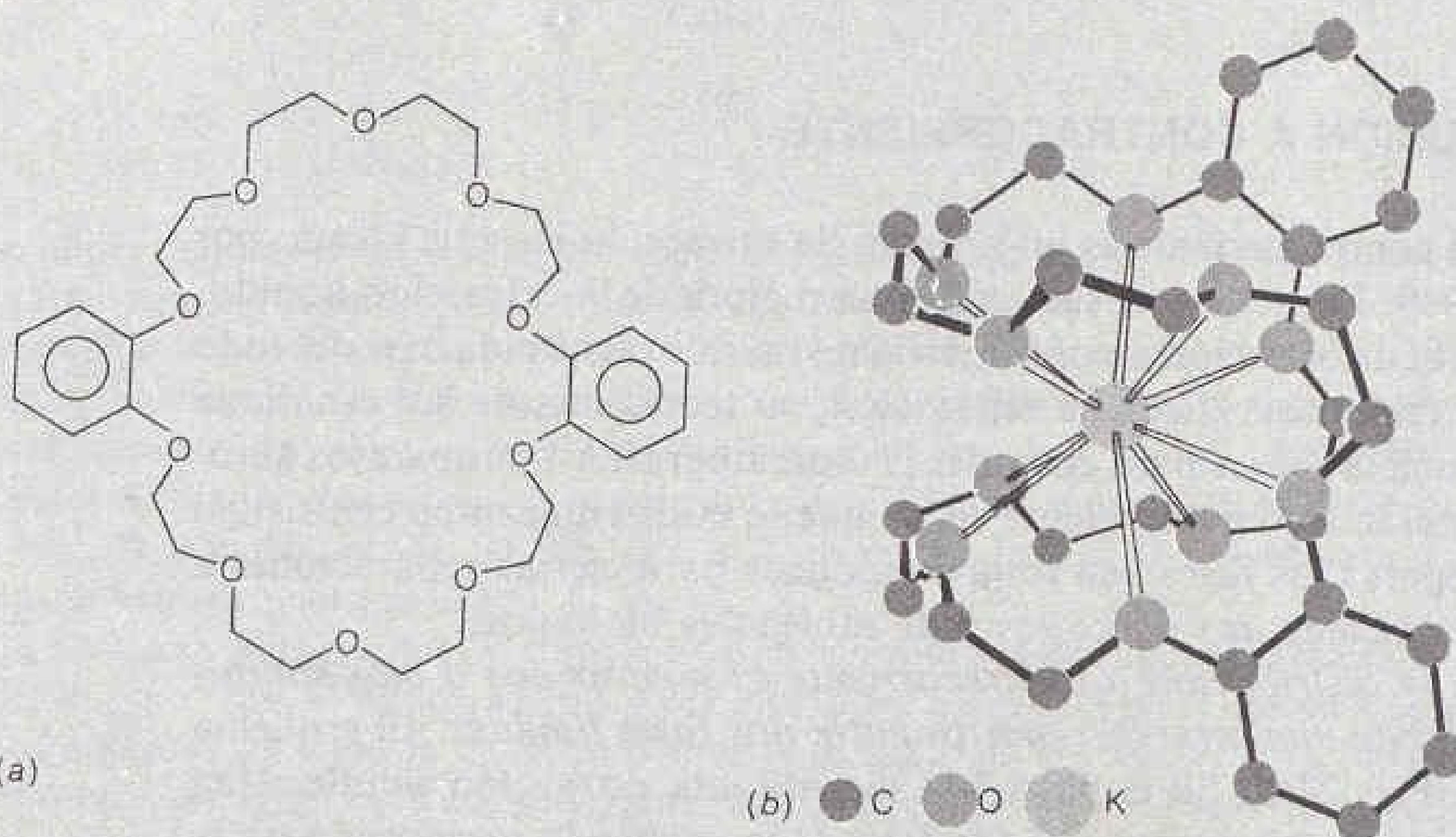


Figura 22-6
Esquema de extracciones en una distribución a contracorriente.

[†] J. Cazes y K. Nunogaki, *Am. Lab.*, feb. 1987, pág. 126.

Recuadro 22-1 ÉTERES CORONA Y IONOFOROS

El problema de extraer iones metálicos con una fase no polar tiene importancia para el estudio de las células vivas y para los químicos dedicados a la síntesis, así como para los químicos analíticos. Una clase de compuestos sintéticos denominados *éteres corona* tiene la capacidad de envolver iones metálicos (especialmente cationes de metales alcalinos) en una cavidad de ligandos constituidos por átomos de oxígeno. El exterior de los éteres corona es muy hidrófobo y soluble en solventes no polares. Los éteres corona se usan como **catalizadores de transferencia de fase.** Pueden extraer un reactivo iónico soluble en agua con un solvente no polar, en el que puede efectuarse la reacción con un compuesto hidrófobo. La estructura del complejo con potasio del dibenzo-30-corona-10 que se presenta en la figura indica que el ion K^+ se encuentra rodeado por diez átomos de oxígeno con distancias K—O promedio de 288 pm. Sólo la parte hidrófoba externa del complejo está expuesta al solvente.



(a) Estructura molecular del éter corona designado didbenzo-30-corona-10. (b) Estructura tridimensional de su complejo con K^+. [Adaptado de M. A. Bush y M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1439 (1970).]

Para separar un soluto de otro, sus coeficientes de distribución deben ser distintos.

separación es que los coeficientes de distribución de los dos solutos sean distintos. Supóngase por ejemplo que los dos solutos se distribuyen de la siguiente manera:

$$D_A = \frac{[A]_{\text{fase superior}}}{[A]_{\text{fase inferior}}} = 4 \qquad D_B = \frac{[B]_{\text{fase superior}}}{[B]_{\text{fase inferior}}} = 1 \tag{22-20}$$

Si se parte de 1 mmol de cada soluto, las cantidades existentes en cada fase al ocurrir el equilibrio en el paso 0 de la Fig. 22-6 serán

La mejos separación se obtiene cuando D_A es muy grande y D_B es muy pequeña.

A: fase superior (U0)—0.8 mmol
fase inferior (L0)—0.2 mmol

B: Fase superior (U0)—0.5 mmol
fase inferior (L0)—0.5 mmol

En el paso 1, la fase U0 se transfiere a un segundo tubo que contiene fase inferior *nueva*, L1. De modo similar, L0 se pone en contacto con fase superior *nueva*, U1. Cuando ambos tubos se agitan, se establecen los siguientes equilibrios:

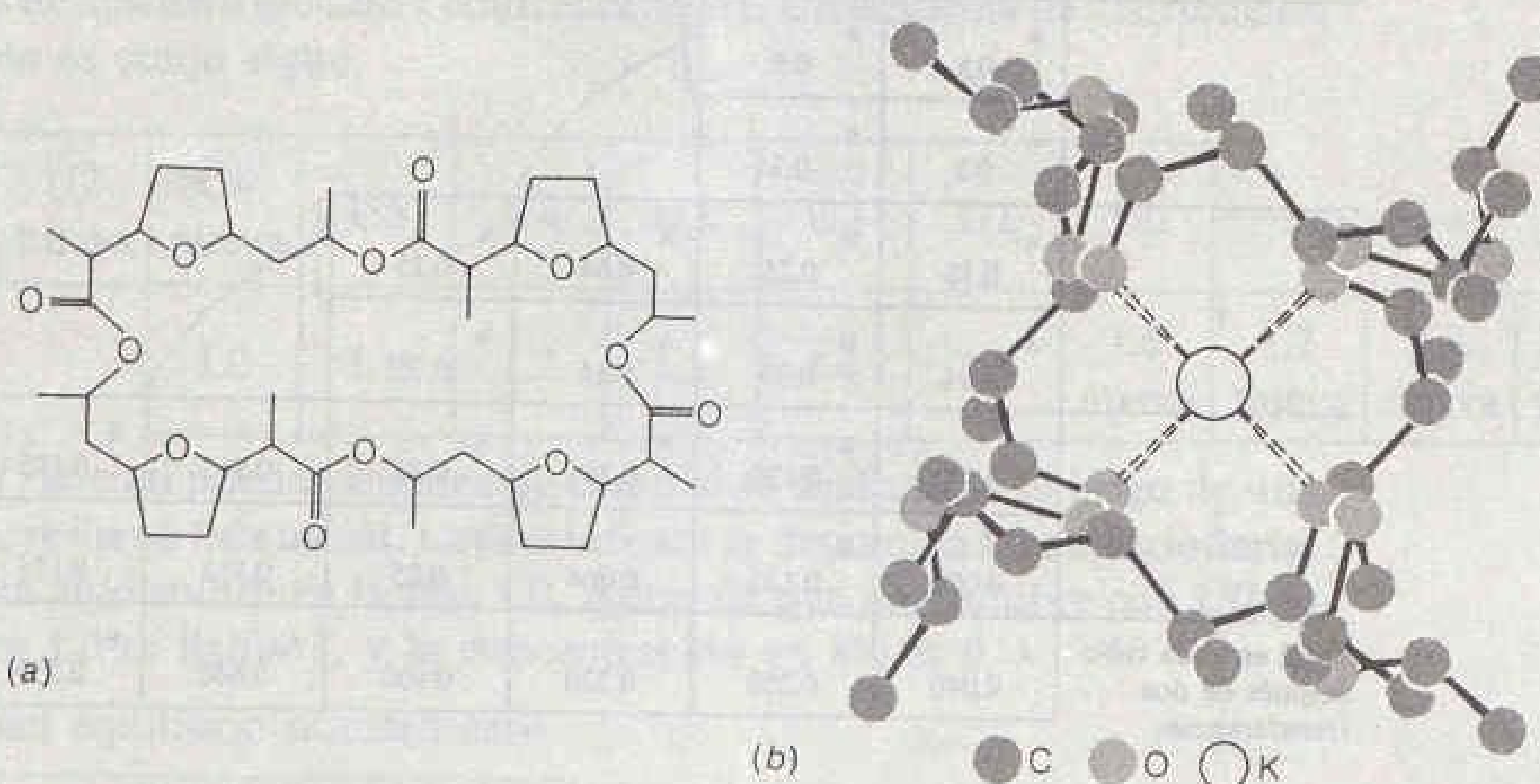
A: U1—0.16 mmol, L0—0.04 mmol } total = 0.2 mmol
U0—0.64 mmol, L1—0.16 mmol } total = 0.8 mmol

B: U1—0.25 mmol, L0—0.25 mmol } total = 0.5 mmol
U0—0.25 mmol, L1—0.25 mmol } total = 0.5 mmol

Recuadro 22-1 *(cont.)*

Las células vivas deben transportar moléculas hidrófilas a través de membranas muy hidrófobas. Por ejemplo, un impulso nervioso requiere que a través de la membrana celular de una neurona fluyan iones K^+ y Na^+. Los portadores de estos iones parecen ser parte integral de la membrana.

Una clase de antibióticos llamados **ionóforos** actúan de la misma forma que los éteres corona. Compuestos como nonactina, valinomicina, gramicidina y nigericina modifican la permeabilidad de las células bacterianas a los iones metálicos, y de esta manera trastornan su metabolismo. Enseguida se presenta la estructura de la nonactina.



(a) Estructura molecular del antibiótico nonactina. (b) Estructura tridimensional de su complejo con K^+, que puede penetrar barreras hidrófobas. [Adaptado de *Biochemistry* de Lubert Stryer. W. H. Freeman and Company. Copyright © 1975.]

En el paso 2, la fase U0 se transfiere a un tubo que contiene L2 *nueva*. La fase U1 se transfiere al tubo que contiene L1 *usada*. La fase U2 *nueva* se coloca en el tubo que contiene L0 *usada*. Después del equilibrio, el soluto tiene una relación 4:1 (superior:inferior) en cada tubo, y el soluto B tiene una relación 1:1 (superior:inferior) en cada tubo. En la Tabla 22-1 el proceso puede seguirse a través de cinco pasos. El porcentaje de cada soluto en cada tubo (suma total del contenido de las fases superior e inferior) después de uno, tres y cinco pasos se muestra en la Fig. 22-7.

Lo que muestra la Fig. 22-7 es que ambos solutos, A y B, se desplazan hacia la derecha en pasos sucesivos. Sin embargo, el soluto A lo hace más rápido que el B, porque su coeficiente de distribución es mayor. El resultado neto es que, después de varios pasos, A y B empiezan a separarse uno del otro. Por ejemplo, la mezcla contenía inicialmente 1 mmol de A y 1 mmol de B. Después de cinco pasos de distribución a contracorriente, puede vaciarse el contenido de los tubos 0, 1 y 2 en un frasco y el de los tubos 4 y 5 en otro. El primer frasco contendrá 0.5 mmol de B y 0.057 92 mmol de A. Se tiene una recuperación de 50% de B con pureza de 89%. Los tubos 4 y 5 contendrán 0.737 28 mmol de A más 0.187 5 mmol de B. Esta fracción significa una recuperación de 74% de A con pureza de 80%. En lugar de suspender el procedimiento al cabo de cinco pasos, puede continuarse para obtener una mejor separación de A y B.

Desafío: Verifique en la Tabla 22-1 los números para la transferencia 2.

La pureza se expresa como

$$\frac{[B]}{[A] + [B]}$$

En la Lámina 16 se muestra un experimento muy parecido al de la Fig. 22-7. Se realizó una extracción a contracorriente empezando con 2 mL de solución acuosa de Na_2CO_3 0.1 M (saturada con 1-butanol) que contenía 40 μg de rojo de fenol

y 50 μg de verde de bromocresol. Esta fase inferior se extrajo con una fase superior de butanol (saturada con Na_2CO_3 0.1 M) para producir la distribución de nueve tubos que se muestra. El verde de bromocresol se extrae fácilmente con butanol, y se desplaza con rapidez hacia la derecha en la fase superior. El rojo de fenol es más soluble en la fase acuosa y se mueve muy lentamente hacia la derecha.†

El soluto con mayor coeficiente de distribución se desplaza más rápido.

Estudio Teórico de la Distribución

Enseguida se establecen unas cuantas ecuaciones que describen el reparto del soluto en las fracciones de una distribución a contracorriente. Un esquema de distribución a contracorriente es como sigue.

U9 nueva	U8 nueva	U7 nueva	U6 nueva	U5	U4	U3	U2	U1	U0	→			Fase móvil
			L0	L1	L2	L3	L4	L5	L6 nueva	L7 nueva	L8 nueva	L9 nueva	Fase estacionaria

La fase superior, la cual puede visualizarse como si se deslizara a lo largo de una fase inferior fija, se llama **fase móvil.** La fase inferior se denomina **fase estacionaria.**

Considérese un *solo soluto* en la fase L0. Antes de que se equilibre con U0, la concentración en L0 se llama 1, y la concentración en U0 es 0.

Antes del equilibrio número cero

0	0	0	0	0				
				1	0	0	0	0

Número de tubo, r = 0 1 2 3 4

Después del equilibrio número cero, *la fracción de soluto en la fase superior se designa p, y la de la fase inferior, q.* Es obvio que $p + q = 1$. La situación después del equilibrio cero es:

Con base en la ecuación 22-20, puede decirse que $p = D/(D + 1)$.

Después del equilibrio número cero

0	0	0	0	p				
				q	0	0	0	0

Número de tubo, r = 0 1 2 3 4

Ahora la fase móvil se transfiere al siguiente tubo. Si se llama a la primera transferencia $n = 1$, p se encuentra en el tubo 1 y q en el tubo 0:

Antes del primer equilibrio

0	0	0	0	p			(n = 1 en la Tabla 22-2)
			q	0	0	0	0

Número de tubo, r = 0 1 2 3 4

† Esta extracción puede emplearse en un interesante experimento sobre la distribución a contracorriente. Véase B. Arreguín, J. Padilla y J. Herrán, *J. Chem. Ed.*, **39**, 539 (1962). Una separación a contracorriente de pigmentos de tinta es el tema de otro experimento en C. E. Bricker y G. T. Sloop, *J. Chem. Ed.*, **62**, 1109 (1985).

Después de que se establece el equilibrio entre las fases, una fracción p debe estar en cada fase superior, y una fracción q en cada fase inferior. Puesto que el tubo 0 tiene una cantidad total q, las cantidades en las fases superior en inferior son $p \cdot q$ y $q \cdot q$, respectivamente. La situación se presenta de la siguiente forma:

Después del primer equilibrio

0	0	0	pq	p^2			
			q^2	pq	0	0	0
		Número de tubo, $r = 0$		1	2	3	4

Haciendo una segunda transferencia (definida como $n = 2$), las distribuciones antes y después del equilibrio son las siguientes:

Antes del segundo equilibrio

0	0	0	pq	p^2	($n = 2$ en la tabla 22-2)		
		q^2	pq	0	0	0	
	Número de tubo, $r = 0$		1	2	3	4	

Considere el tubo $r = 1$. Después de la segunda transferencia, tiene concentración total de $2pq$. La fase superior tendrá concentración de $p \cdot 2pq$, y la fase inferior, de $q \cdot 2pq$.

Después del segundo equilibrio

0	0	pq^2	$2p^2q$	p^3		
		q^3	$2pq^2$	p^2q	0	0
	Número de tubo, $r = 0$		1	2	3	4

La fracción de soluto en cada tubo después de cada transferencia se muestra en la Tabla 22-2. El lector recordará que los coeficientes de esa tabla son el desarrollo binomial $(q + p)^n$. La fracción de soluto f en cada tubo r para cada transferencia n está dada por

El símbolo $n!$ se lee "n factorial", y significa el producto $n(n - 1)(n - 2)\ldots(1)$. Por ejemplo, $6! = 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 720$. La cantidad $0!$ se define como 1.

$$f = \frac{n!}{(n-r)!r!} p^r q^{n-r} \tag{22-21}$$

Tabla 22-2
Fracción de soluto en cada tubo después de cada transferencia

Número de transferencia, n	Número de tubo, r: 0	1	2	3	4
1	q	p			
2	q^2	$2pq$	p^2		
3	q^3	$3pq^2$	$3p^2q$	p3	
4	q^4	$4pq^2$	$6p^2q^2$	$4p^3q$	p^4

EJEMPLO: Fracción de Soluto en Cada Tubo

Utilizar la ecuación 22-21 para verificar la cantidad de cada soluto en el tubo 1 ($r = 1$) después de dos pasos ($n = 2$) en la Tabla 22-1.

Para el soluto A, el coeficiente de distribución es 4 (ecuación 22-20). Esto significa que $p = 4/5$ y $q = 1/5$. Sustituyendo estos valores en la ecuación 22-21 se tiene:

$$f_A = \frac{2!}{(2-1)!1!}\left(\frac{4}{5}\right)^1\left(\frac{1}{5}\right)^{2-1} = \frac{(2\cdot 1)}{(1)(1)}\left(\frac{4}{5}\right)^1\left(\frac{1}{5}\right)^1 = 0.320$$

que es el valor de la Tabla 22-1.

Para el soluto B, el coeficiente de distribución es 1 (ecuación 22-20). Haciendo $p = q = 1/2$, se tiene

$$f_B = \frac{2!}{(2-1)!(1)}\left(\frac{1}{2}\right)^1\left(\frac{1}{2}\right)^{2-1} = 0.500$$

Posición de los Picos, Ancho de Banda y Resolución

La distribución binomial de la ecuación 22-21 es muy parecida a una distribución gaussiana cuando n y r son grandes:

$$f \approx \frac{1}{\sqrt{npq}\sqrt{2\pi}}e^{-(r-np)^2/2npq} \qquad (22\text{-}22)$$

En este punto, es conveniente escribir de nuevo la ecuación 4-4, relativa a la distribución gaussiana:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

La desviación estándar es σ, y la media es μ. Por analogía entre las ecuaciones 22-22 y 4-4, se ve que la "desviación estándar" de una banda de soluto en una distribución a contracorriente es

$$\text{“}\sigma\text{”} \approx \sqrt{npq} \qquad (22\text{-}23)$$

A mayor número de pasos de separación (transferencias), mayor es el ancho de banda del soluto.

Para el soluto con fracción p en la fase móvil, el tubo ($r_{\text{máx}}$) con concentración máxima de soluto es

$$r_{\text{máx}} \approx np \qquad (22\text{-}24)$$

$r_{\text{máx}} \approx np$ significa que el pico del soluto siempre ha recorrido una fracción constante de la distancia cubierta por la fase móvil.

Ahora es posible calcular el grado de superposición de dos bandas. Si los coeficientes de distribución son $D_A = 4$ y $D_B = 1$, los parámetros siguientes son válidos cuando $n = 100$ transferencias:

Soluto A:		Soluto B:	
	$p = \frac{4}{5}$		$p = \frac{1}{2}$
	$q = \frac{1}{5}$		$q = \frac{1}{2}$
	$\sigma_A = \sqrt{npq} = 4$		$\sigma_B = \sqrt{npq} = 5$
	$r_{\text{máx}} = np = 80$		$r_{\text{máx}} = np = 50$

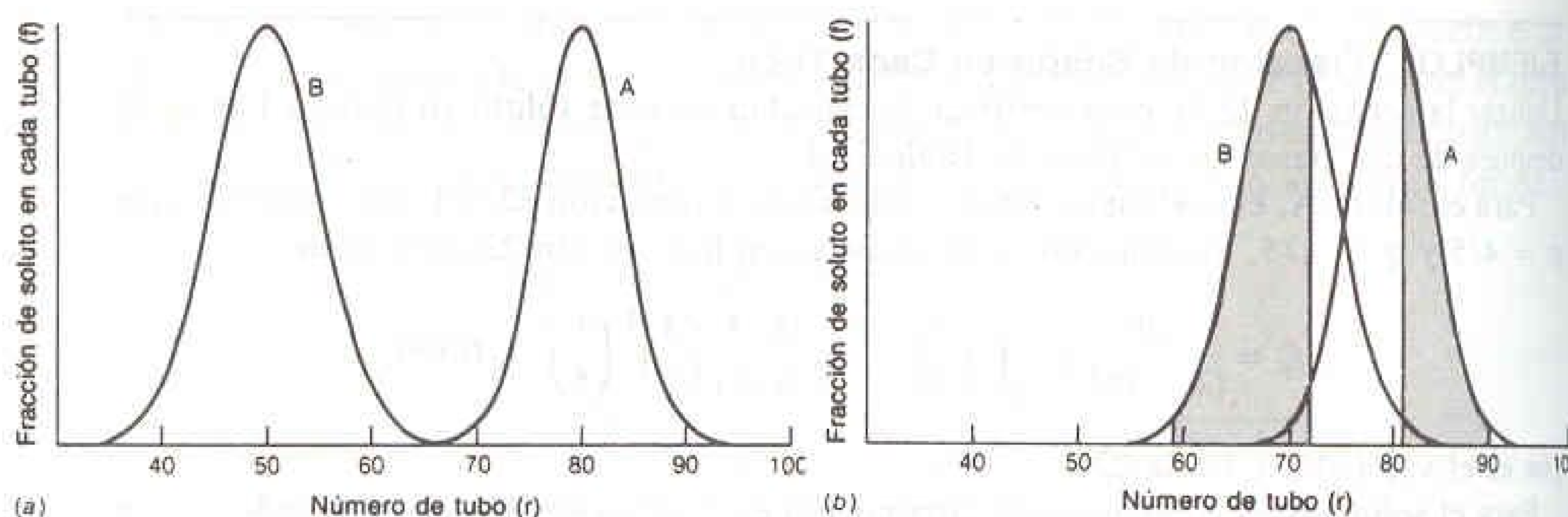


Figura 22-8

Separación a contracorriente de los solutos A y B utilizando 100 transferencias. (a) Los coeficientes de distribución son $D_A = 4$ y $D_B = 1$. (b) $D_A = 4$ y $D_B = 7/3$. Cada curva gaussiana se normalizó a la misma altura máxima.

En las separaciones reales, las bandas tienden a ensancharse en sus extremos (especialmente al final de la banda) más de lo que puede predecirse por un cálculo ideal.

En la parte superior de la Fig. 22-8 se muestra una gráfica de las curvas gaussianas que describen estas dos bandas. En un experimento real, sin duda cada banda es menos ideal de lo que se ha calculado, porque es probable que las transferencias de fase de un tubo a otro no sean completas (''cuantitativas'').

EJEMPLO: Separación a Contracorriente

En la parte inferior de la Fig. 22-8 se muestra la separación de los solutos A y B después de 100 transferencias, cuando $D_A = 4$ y $D_B = 7/3$. Si se reúnen las fracciones 59 a 72 y 81 a 90, hallar el porcentaje de recuperación y la pureza de cada componente.

Para estos parámetros, se calcula lo siguiente:

$$\text{Soluto A: } p = 0.80 \qquad \text{Soluto B: } p = 0.70$$
$$q = 0.20 \qquad q = 0.30$$
$$\sigma_A = 4 \qquad \sigma_B = 4.58$$

El tubo 70 es $r_{máx}$ para el soluto B. A fin de encontrar la fracción presente en los tubos 59 a 72, se divide la curva en dos porciones y se suman sus áreas:

$$z = \frac{|r - r_{máx}|}{\sigma} \text{ (ecuación 4-5)}$$

Tubos:	59–70	70–72
Ancho:	$z = \frac{11}{4.58} = 2.40$	$z = \frac{2}{4.58} = 0.437$
Área:	0.491 8	0.168 8

{Por interpolación en la Tabla 4-1

Área total = 0.491 8 + 0.168 8 = 0.660 6

Esto es, los tubos 59 a 72 contienen 66% de B. La fracción de B a la derecha del tubo 81 es 0.008 2, porque para dicho tubo $z = 11/4.58 = 2.40$.

Para la banda A, los cálculos son

Tubos:	81–90	80–81
Ancho:	$z = \frac{9}{4} = 2.25$	$z = \frac{1}{4} = 0.25\sigma_A$
Área:	0.487 6	0.098 6

{Por interpolación en la Tabla 4-1

Área total = 0.487 6 − 0.098 6 = 0.389 0

↑ Obsérvese la sustracción

Para el tubo 72, $z = 8/4 = 2$. Por tanto, la fracción de A situada a la izquierda de dicho tubo es 0.022 7.

Los resultados finales para esta separación son

Tubos 59 a 72		Tubos 81 a 90	
Fracción de B	66.06%	Fracción de A	38.90%
Fracción de A	2.27%	Fracción de B	0.82%
Pureza	96.68%	Pureza	97.94%

Ensanchamiento de Banda

De las ecuaciones 22-23 y 22-24 puede obtenerse una comprensión más profunda sobre estas separaciones:

1. Puesto que $r_{\text{máx}} \approx np$, cada soluto recorre una distancia igual a una fracción constante de la que recorre el "frente" del solvente (la posición hasta la que llega la fase móvil).
2. El ancho de banda se incrementa en forma proporcional a la raíz cuadrada del número de transferencias, puesto que $\sigma \approx \sqrt{npq}$. Cuanto mayor sea la distancia recorrida por el frente del solvente, tanto mayor será n así como el ancho de cada banda de soluto.
3. Se obtiene una mayor separación cuando n aumenta, porque la distancia recorrida por cada banda es proporcional a n, pero el ensanchamiento de banda sólo es proporcional a $\sqrt{n}$.

La purificación es posible porque la separación es proporcional a n pero el ensanchamiento sólo es proporcional a $\sqrt{n}$.

Estas propiedades físicas se aplican a todas las formas de cromatografía de reparto, así como a la distribución a contracorriente.

22-3 CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es una extensión lógica de la distribución a contracorriente. En vez de una serie discreta de extracciones, ocurre un equilibrio continuo de soluto entre dos fases. En cromatografía, la fase móvil es un líquido o un gas. La fase estacionaria es comúnmente un líquido que recubre la superficie de partículas sólidas. A veces, las partículas sólidas mismas pueden servir como fase estacionaria. En cualquier caso, el reparto de solutos entre las fases móvil y estacionaria es la causa de la separación de solutos, de la misma forma que en el caso de la distribución a contracorriente. Esto se muestra de manera esquemática en la Fig. 23-8. El soluto que tiene mayor afinidad por la fase estacionaria se moverá con mayor lentitud a lo largo de la columna.

M. Tswett, en 1903, fue el primero en aplicar la cromatografía de adsorción a la separación de pigmentos de vegetales, utilizando un hidrocarburo como solvente y $CaCO_3$ como fase estacionaria. La separación de bandas coloreadas es la causa del nombre *cromatografía,* que proviene de la palabra griega chromatos, color.

En la práctica, la cromatografía se divide en varias clases (Fig. 22-10):

1. **Cromatografía de adsorción.** Es la forma más antigua de la cromatografía, en la cual se utiliza una fase estacionaria sólida y una fase móvil líquida o gaseosa. El soluto puede adsorberse en la superficie de las partículas sólidas. El equilibrio entre el estado adsorbido y la solución es la causa de la separación de las moléculas de soluto.
2. **Cromatografía de reparto.** En esta técnica, una fase estacionaria forma una película delgada en la superficie de un soporte sólido. El soluto se equilibra entre este líquido estacionario y una fase móvil líquida o gaseosa.

A. J. P. Martin y R. L. M. Synge recibieron en 1954 el Premio Nobel por sus trabajos pioneros en cromatografía de reparto líquido-líquido en 1941.

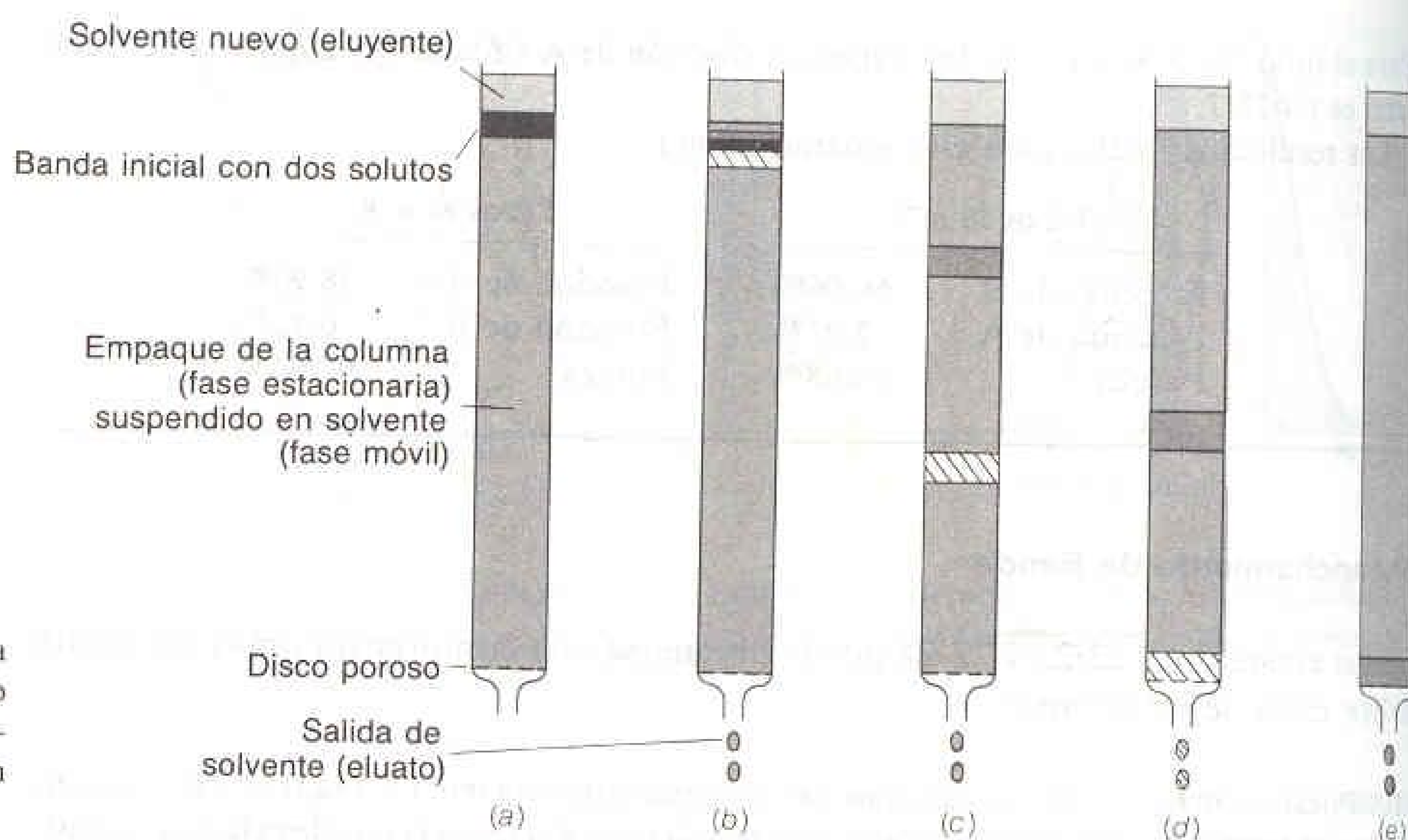


Figura 22-9
Representación esquemática de una separación cromatográfica. El soluto con mayor afinidad por la fase estacionaria permanece más tiempo en la columna.

En 1935, B. A. Adams y E. L. Holmes desarrollaron la primera resina de intercambio iónico sintética. Las *resinas* son sólidos orgánicos amorfos relativamente duros. Los *geles* son relativamente blandos.

Las moléculas grandes recorren la columna *más rápido* que las moléculas pequeñas.

3. **Cromatografía de intercambio iónico.** En este tipo de cromatografía, aniones (como $—SO_3^-$) o cationes (como $—N(CH_3)_3^+$) se unen covalentemente a la fase estacionaria sólida, por lo común una *resina.* Los iones de soluto, de carga opuesta a los de la fase estacionaria, son atraídos por esta última mediante una fuerza electrostática. La fase móvil es un líquido.
4. **Cromatografía de exclusión molecular.** A diferencia de lo que ocurre en otras formas de cromatografía, en el caso ideal de cromatografía de exclusión molecular no existen interacciones por atracción entre la "fase estacionaria" y el soluto. Más bien, la fase móvil líquida o gaseosa pasa a través de un gel poroso. Los poros son suficientemente pequeños para excluir las moléculas grandes de soluto, pero no las pequeñas. La corriente de moléculas grandes pasa sin penetrar en el gel. Las moléculas pequeñas requieren más tiempo para pasar a través de la columna porque entran en el gel y por tanto deben fluir a través de un volumen más grande antes de dejar la columna. Esta técnica también se conoce como cromatografía de **filtración en gel** o de **permeación en gel**; en ella se separan moléculas por tamaño, y los solutos más grandes pasan más rápidamente.
5. **Cromatografía por afinidad.** En esta clase de cromatografía, más reciente y muy selectiva, se utilizan interacciones altamente específicas entre un tipo de moléculas de soluto y otras moléculas que se unen (inmovilizan) covalentemente a la fase estacionaria. Por ejemplo, la molécula inmovilizada puede ser un anticuerpo para una proteína particular. Cuando una mezcla cruda (un "crudo") que contiene miles de proteínas atraviesa la columna, sólo la proteína que reacciona con el anticuerpo queda retenida en la columna. Después de lavar de esta última todos los otros solutos, la proteína deseada se desaloja del anticuerpo por cambio de pH o de fuerza iónica.

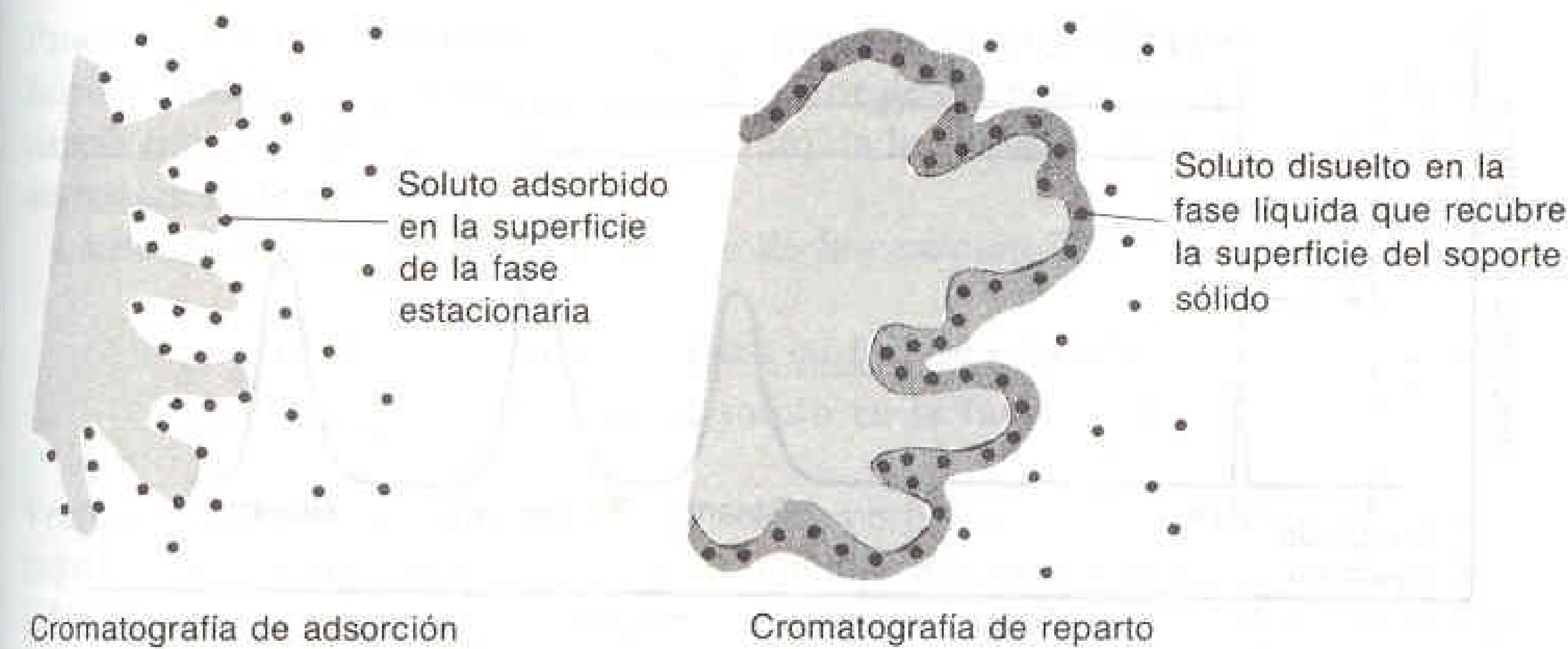
Un Poco de Terminología

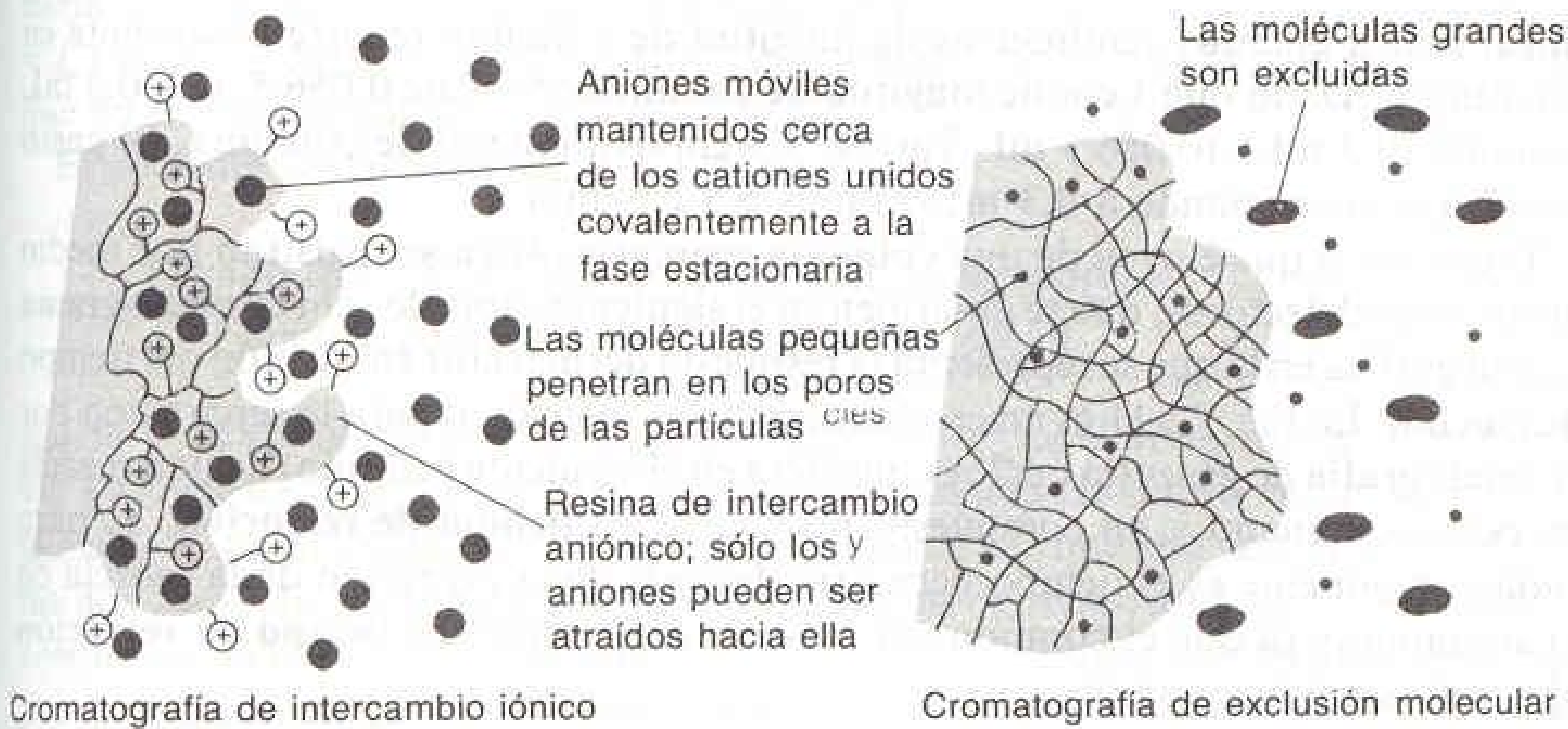
La fase móvil se llama **eluyente**. Cuando emerge por la salida de la columna se denomina **eluato:**

Eluyente: lo que entra.
Eluato: lo que sale.

Eluyente →	COLUMNA	→ Eluato
entra		sale

El proceso que consiste en hacer pasar un líquido (o un gas) a lo largo de una columna de cromatografía se llama **elución.**





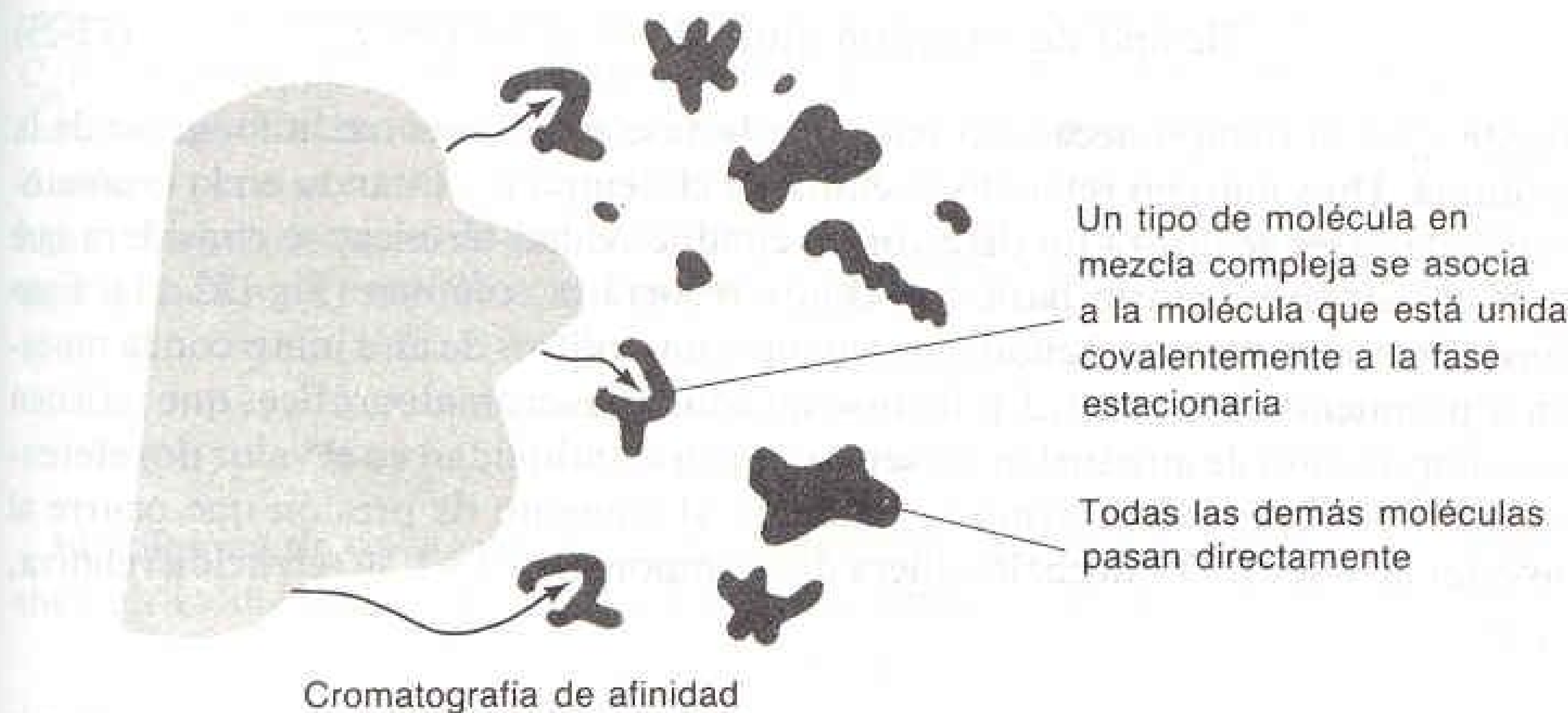


Figura 22-10
Principales tipos de cromatografía.

La rapidez de la fase móvil en una columna cromatográfica suele expresarse como gasto en volumen o como gasto lineal. Consideremos un experimento de cromatografía de líquidos en el cual la columna tiene diámetro interno de 0.60 cm y la fase móvil ocupa 20% del volumen de la columna. Cada centímetro de longitud de la columna tiene volumen de ($\pi r^2 \times$ longitud) = $\pi(0.30 \text{ cm})^2(1 \text{ cm})$ = 0.283 mL, del cual 20% (= 0.056 5 mL) es la fase móvil líquida (solvente). El **gasto en volumen** simplemente indica cuántos mililitros de solvente por minuto recorren la columna. Un gasto típico podría ser de 0.3 mL por minuto. El **gasto**

Gasto en volumen (volumétrico) = volumen de solvente que pasa por la columna por unidad de tiempo.

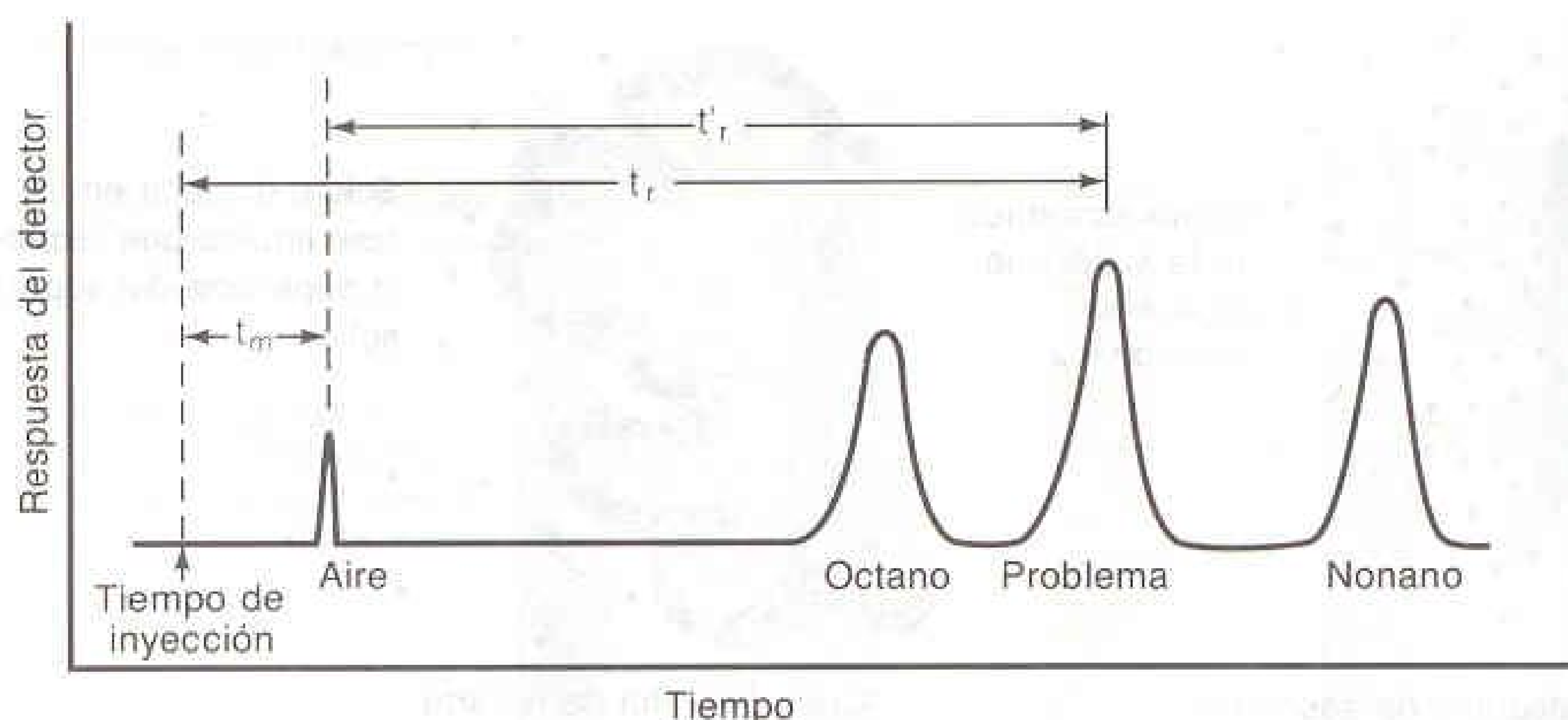


Figura 22-11
Cromatograma de gases esquemático, en el que se observa la medición de los tiempos de retención.

Gasto lineal = longitud de columna recorrida por el solvente por unidad de tiempo.

lineal indica cuántos centímetros de longitud de columna recorre el solvente en un minuto. Dado que 1 cm de longitud de columna contiene 0.056 5 mL, 0.3 mL ocupará (0.3 mL)/(0.056 5 mL/cm) = 5.3 cm de longitud de columna. El gasto lineal que corresponde a 0.3 mL/min es 5.3 cm/min.

Los solutos que eluyen de una columna cromatográfica se registran por medio de diversos detectores, que se describen en el siguiente capítulo. Un **cromatograma** es una gráfica en la que se representa la respuesta del detector en función del tiempo de elución. La Fig. 22-11 es un cromatograma esquemático para la separación por cromatografía de gases (la cual se considera en el siguiente capítulo) de una mezcla de octano, nonano y un compuesto problema. El **tiempo de retención,** t_r, para cada componente es el tiempo necesario después de la inyección de la mezcla en la columna para que el componente alcance el detector. El **tiempo de retención ajustado** se define como

$$\text{Tiempo de retención ajustado} = t'_r = t_r - t_m \qquad (22\text{-}25)$$

donde t_m es el tiempo necesario para que la fase móvil recorra la longitud de la columna. Un soluto no retenido se eluirá en el tiempo t_m. Cuando en la cromatografía de gases se utiliza un detector de conductividad térmica, se considera que t_m es el tiempo necesario para que el aire recorra la columna (Fig. 22-11). Esto puede determinarse inyectando unos cuantos microlitros de aire junto con la muestra (típicamente de 0.1 a 10 μL). Incluso las columnas cromatográficas que retienen los componentes de aire suelen presentar una discontinuidad en el valor de referencia del cromatograma al tiempo t_m, debido al aumento de presión que ocurre al inyectar la muestra. Para cualesquiera dos componentes 1 y 2, la **retención relativa,** α, es

$$\text{Retención relativa} = \alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \qquad (22\text{-}26)$$

donde $t'_{r2} > t'_{r1}$, por lo que $\alpha > 1$.

Para cada pico en el cromatograma, el **factor de retención** (o factor de capacidad), k, se define como

El *factor de retención* también se denomina *factor de capacidad, relación de retención* o *relación de reparto*. A menudo se utiliza el símbolo k' en lugar de k.

$$\text{Factor de retención} = k = \frac{t_r - t_m}{t_m} \qquad (22\text{-}27)$$

Cuanto mayor sea el tiempo que un componente es retenido en la columna, mayor es el factor de retención. Los factores de retención grandes favorecen una buena separación, pero también incrementan el tiempo de elución y el ancho de banda.

Para vigilar el funcionamiento de una columna cromatográfica particular, es una buena práctica medir periódicamente el factor de retención de un patrón y la eficiencia (número de platos, ecuación 22-36) de la columna. Los cambios indican degradación de esta última.

La definición de factor de retención de la ecuación 22-27 es equivalente a[†]

$$k = \frac{\text{tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria}}{\text{tiempo que pasa el soluto en la fase móvil}} \qquad (22\text{-}28)$$

Veamos por qué se cumple esto. Si el soluto permanece todo el tiempo en la fase móvil, se eluirá en el tiempo t_m, por definición. Sustituyendo $t_r = t_m$ en la ecuación 22-27 se obtiene $k = 0$, porque el soluto no se halla ningún momento en la fase estacionaria. Supóngase que el soluto pasa el mismo tiempo en la fase estacionaria y en la móvil. El tiempo de retención será entonces $t_r = 2t_m$, y $k = (2t_m - t_m)/t_m = 1$. Si el soluto permanece el triple del tiempo en la fase estacionaria que en la fase móvil, $t_r = 4t_m$, y $k = (4t_m - t_m)/t_m = 3$.

El cociente de la ecuación 22-28 equivale a

$$\frac{\text{Tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria}}{\text{Tiempo que pasa el soluto en la fase móvil}} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} \qquad (22\text{-}29)$$

donde V_s es el volumen de la fase estacionaria y V_m es el volumen de la fase móvil. El cociente C_s/C_m es la razón de concentraciones de soluto en las fases estacionaria y móvil cuando se permite que el soluto se equilibre con una mezcla de las dos fases. El cociente C_s/C_m es el *coeficiente de reparto, K, que se definió al considerar la extracción con solvente.* ¿Por qué se cumple la ecuación 22-29? El producto C_sV_s es (moles de soluto por litro de fase estacionaria)(litros de fase estacionaria) = moles de soluto en la fase estacionaria. De modo similar, el producto C_mV_m es moles de soluto en la fase móvil. El cociente de moles de soluto en cada fase es simplemente la razón de tiempo que el soluto permanece en cada fase. Si el soluto permanece el triple del tiempo en la fase estacionaria que en la móvil, habrá el triple de moles de soluto en la fase estacionaria que en la móvil en cualquier momento. Ahora es posible combinar las ecuaciones 22-27, 22-28 y 22-29 para obtener

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = K\frac{V_s}{V_m} \qquad (22\text{-}30)$$

Coeficiente de reparto $= K = \frac{C_s}{C_m}$.

Por desgracia, esta definición es el recíproco de la definición de coeficiente de reparto (realmente *D*) que se da en la distribución a contracorriente.

Dado que $t'_r \propto k \propto K$, la retención relativa también puede expresarse como

$$\alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1}$$

El **volumen de retención**, V_r, es el volumen de fase móvil que se requiere para eluir un soluto dado de la columna cromatográfica. Es simplemente

$$V_r = t_r \cdot F \qquad (22\text{-}31)$$

donde F es el gasto en volumen de la fase móvil. El volumen de retención de un soluto particular es constante en un amplio intervalo de gastos.

Dado que el volumen es proporcional al tiempo, cualquier relación que se exprese como un cociente de tiempos puede escribirse como el cociente de los volúmenes correspondientes. Por ejemplo,

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

[†] Una cantidad relacionada es el *cociente de retención*, definido como

$$R = \frac{\text{tiempo en que el solvente recorre la columna}}{\text{tiempo en que el soluto recorre la columna}} = \frac{t_m}{t_r}$$

La relación entre R y k es $R = 1/(k + 1)$.

Con las ecuaciones 22-30 y 22-31 es posible deducir una ecuación más, que será útil en el siguiente capítulo. Primero reagrupemos la ecuación 22-30 para despejar t_r:

$$t_r = t_m\left(K\frac{V_s}{V_m} + 1\right) \tag{22-32}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación 22-32 por F:

$$V_r = t_r \cdot F = \underbrace{t_m \cdot F}_{V_m}\left(K\frac{V_s}{V_m} + 1\right) \tag{22-33}$$

Pero la cantidad $t_m \cdot F$ es simplemente V_m, el volumen de fase móvil en la columna. Sustituyendo $t_m \cdot F$ por V_m en la ecuación 22-33 se obtiene la ecuación deseada:

La ecuación 22-34 se utilizará en el próximo capítulo al abordar el tema de la cromatografía de exclusión molecular.

$$V_r = KV_s + V_m \tag{22-34}$$

Teoría de los Platos en Cromatografía

La forma más simple de considerar la cromatografía consiste en imaginar que ocurre una cantidad muy grande de equilibrios de distribución a contracorriente entre las fases móvil y estacionaria a medida que el soluto avanza por la columna. Aunque la cromatografía es un proceso continuo, es posible imaginar que la columna se divide en N segmentos, en cada uno de los cuales se establece un equilibrio. Cada uno de estos segmentos imaginarios se llama **plato teórico**. Si la longitud total de la columna es L, la **altura equivalente de plato teórico** (A.E.P.T., o bien H.E.T.P., del inglés *height equivalent to a theoretical plate*) es

$$\text{A.E.P.T.} = \frac{L}{N} \tag{22-35}$$

No es raro que una columna cromatográfica tenga varios miles de platos teóricos. Si una columna de 1 m posee 10^4 platos teóricos, A.E.P.T. = 1 m/10^4 = 10^{-4}M.

En la Fig. 22-12 se muestra un cromatograma ideal con bandas de forma gaussiana. Midiendo el tiempo de retención (o el volumen de retención) y el ancho de banda, el número de platos teóricos puede calcularse a partir de la ecuación

Si el lector desea determinar el número de platos teóricos de un cromatograma real, debe elegir un pico con factor de retención mayor de 5.

$$N = \frac{t_r^2}{\sigma^2} = \frac{16t_r^2}{w^2} \tag{22-36}$$

donde t_r es el tiempo de retención del pico, σ es su desviación estándar, y w es el ancho de banda (en unidades de tiempo) medido en la base del pico (como se muestra en la Fig. 22-12). Este ancho es igual a cuatro desviaciones estándares de un pico gaussiano. O bien, si el ancho de banda se mide a una altura igual a la mitad de la altura del pico,

$$N = \frac{5.55t_r^2}{w_{1/2}^2} \tag{22-37}$$

donde $w_{1/2}$ es el ancho a la altura media. En las ecuaciones 22-36 y 22-37, puede utilizarse el volumen de retención en lugar del tiempo de retención. En este caso, el ancho se mide en unidades de volumen en lugar de tiempo.

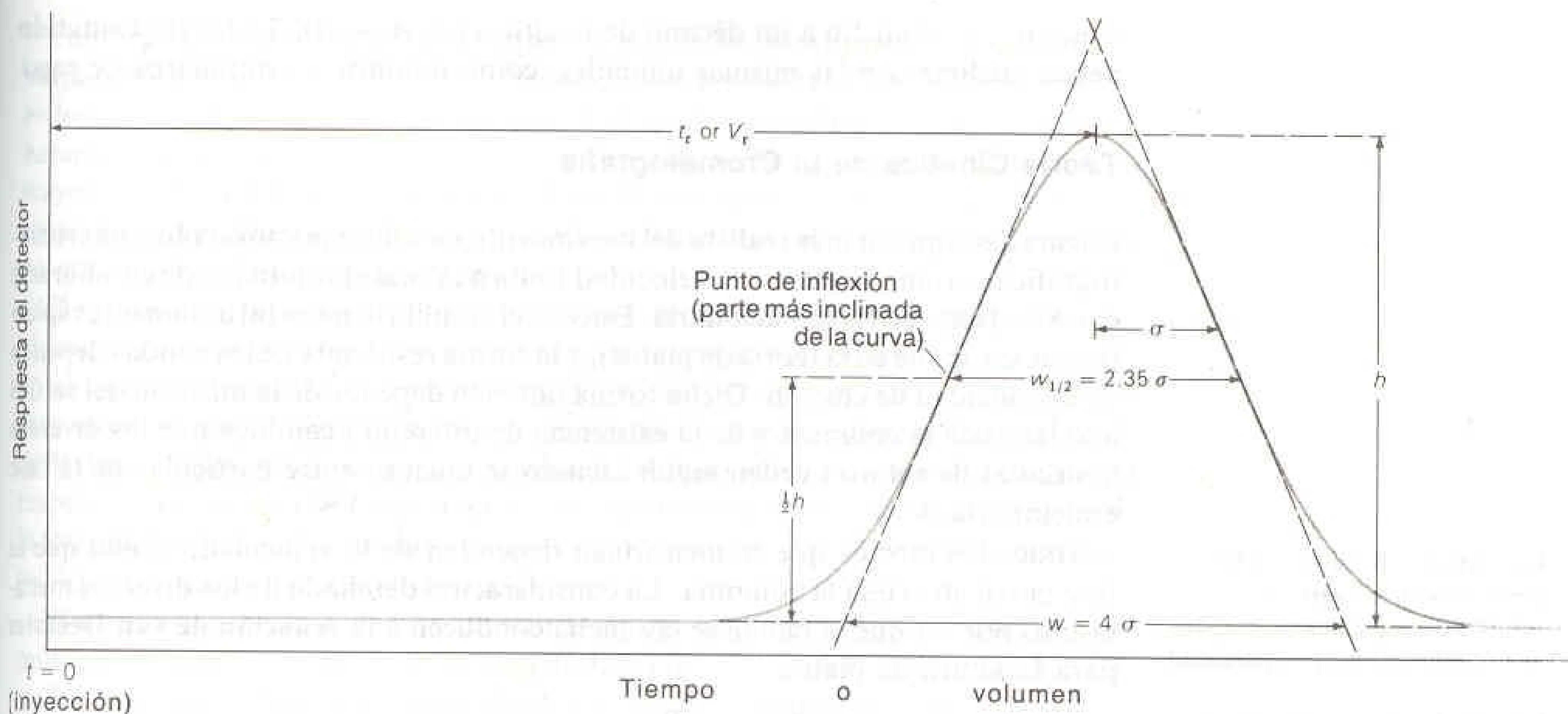


Figura 22-12
Cromatograma ideal representado por una gaussiana, que muestra cómo se miden w y $w_{1/2}$. El valor de w se obtiene por extrapolación de la tangente en los puntos de inflexión hacia la línea de referencia.

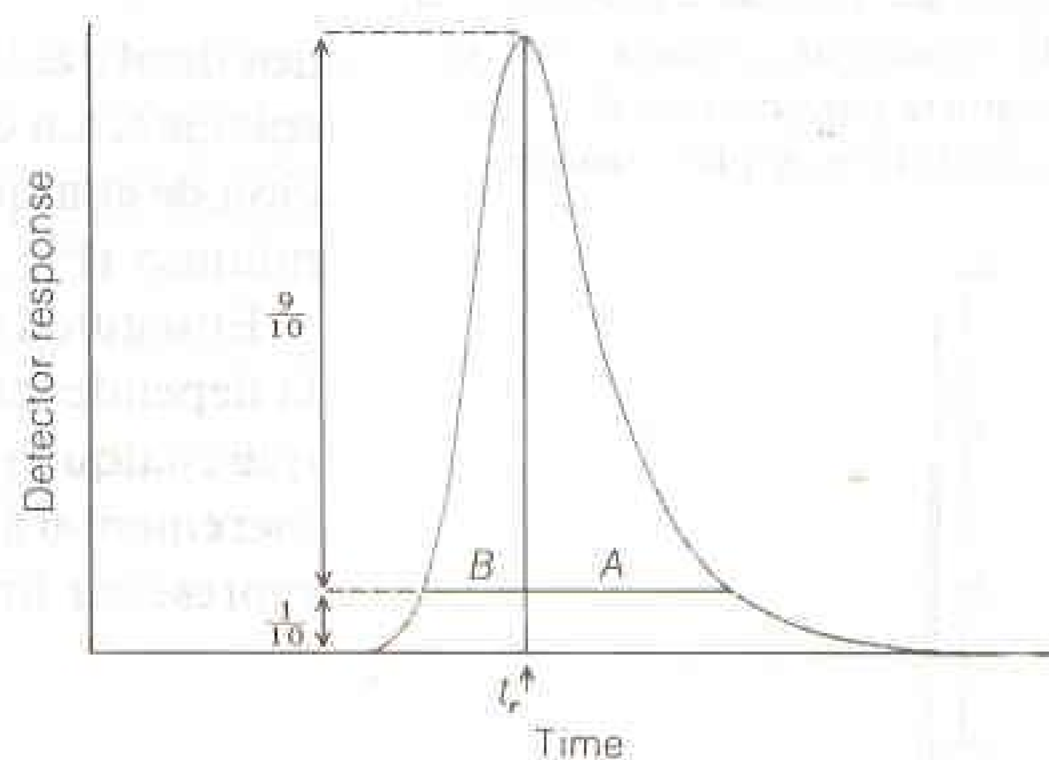


Figura 22-13
Pico asimétrico en el que se presentan los parámetros que se utilizan para estimar el número de platos teóricos.

La ecuación 22-36 puede deducirse de la función de distribución gaussiana para una distribución a contracorriente, empleando varias aproximaciones. Por supuesto, es una simplificación considerar que una columna de cromatografía está dividida en N platos teóricos. Como un plato teórico es un concepto imaginario, la ecuación 22-36 puede considerarse la *definición* de un plato teórico. Las columnas se comportan a menudo como si tuvieran distintos números de platos para distintos solutos en una mezcla.

Desafío: Si N es constante, demuestre que el ancho de un pico cromatográfico aumenta con el tiempo de retención. Esto es, el ancho de los picos sucesivos de un cromatograma va incrementándose.

La mayoría de los picos que eluyen de una columna de cromatografía presentan alguna asimetría, como se observa en la Fig. 22-13. Una forma de estimar el número de platos teóricos con picos de este tipo consiste en trazar una línea horizontal que cruce la banda a una altura igual a un décimo de la altura máxima. Entonces pueden medirse las cantidades A y B de la Fig. 22-13. Una relación aproximada entre el número de platos y estos parámetros es[†]

$$N = \frac{41.7(t_r/w_{0.1})^2}{(A/B + 1.25)} \qquad (22\text{-}38)$$

[†] J. P. Foley y J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **55**, 730 (1983); B. A. Bidlingmeyer y F. V. Warren, Jr., *Anal. Chem.*, **56**, 1583A (1984).

donde $w_{0.1}$ es el ancho a un décimo de la altura (= $A + B$). Todas las cantidades deben medirse con las mismas unidades, como minutos o centímetros de papel.

Teoría Cinética de la Cromatografía

En una descripción más realista del movimiento de soluto por una columna cromatográfica se toma en cuenta la velocidad finita a la cual el soluto puede equilibrarse entre las fases móvil y estacionaria. Esto es, el equilibrio no es infinitamente rápido (como se supone en la teoría de platos), y la forma resultante de las bandas depende de la velocidad de elución. Dicha forma también depende de la difusión del soluto a lo largo de la columna y de la existencia de diferentes caminos que las diversas moléculas de soluto pueden seguir cuando se mueven entre partículas de la fase estacionaria.

La "rapidez" v puede ser un gasto lineal o un gasto en volumen, porque ambos guardan una relación de proporcionalidad.

Una banda ancha se equilibra mejor con un tramo largo de la columna que una banda estrecha. El "tramo de columna" que se requiere para obtener el equilibrio es el plato teórico.

Todos los efectos que se mencionan dependen de la velocidad, v, con que la fase móvil atraviesa la columna. La consideración detallada de los diversos mecanismos por los que la banda se ensancha conducen a la **ecuación de van Deemter** para la altura de plato:

$$\text{A.E.P.T.} = A + \frac{B}{v} + Cv \tag{22-39}$$

donde A, B y C son constantes características de un sistema dado de columna y solvente. La ecuación 22-39 indica que existe una velocidad óptima para la operación de cualquier columna, a la cual la altura de plato (A.E.P.T.) alcanza su valor mínimo (Fig. 22-14).

Enseguida se examina cada término de la ecuación de van Deemter para entender la dependencia de la A.E.P.T. respecto a la velocidad. Primero, es preciso advertir que cualquier mecanismo que provoque el ensanchamiento de una banda de soluto incrementará la altura del plato teórico. Por ello, cada término de la ecuación 22-39 representa un mecanismo de ensanchamiento de zona.[‡]

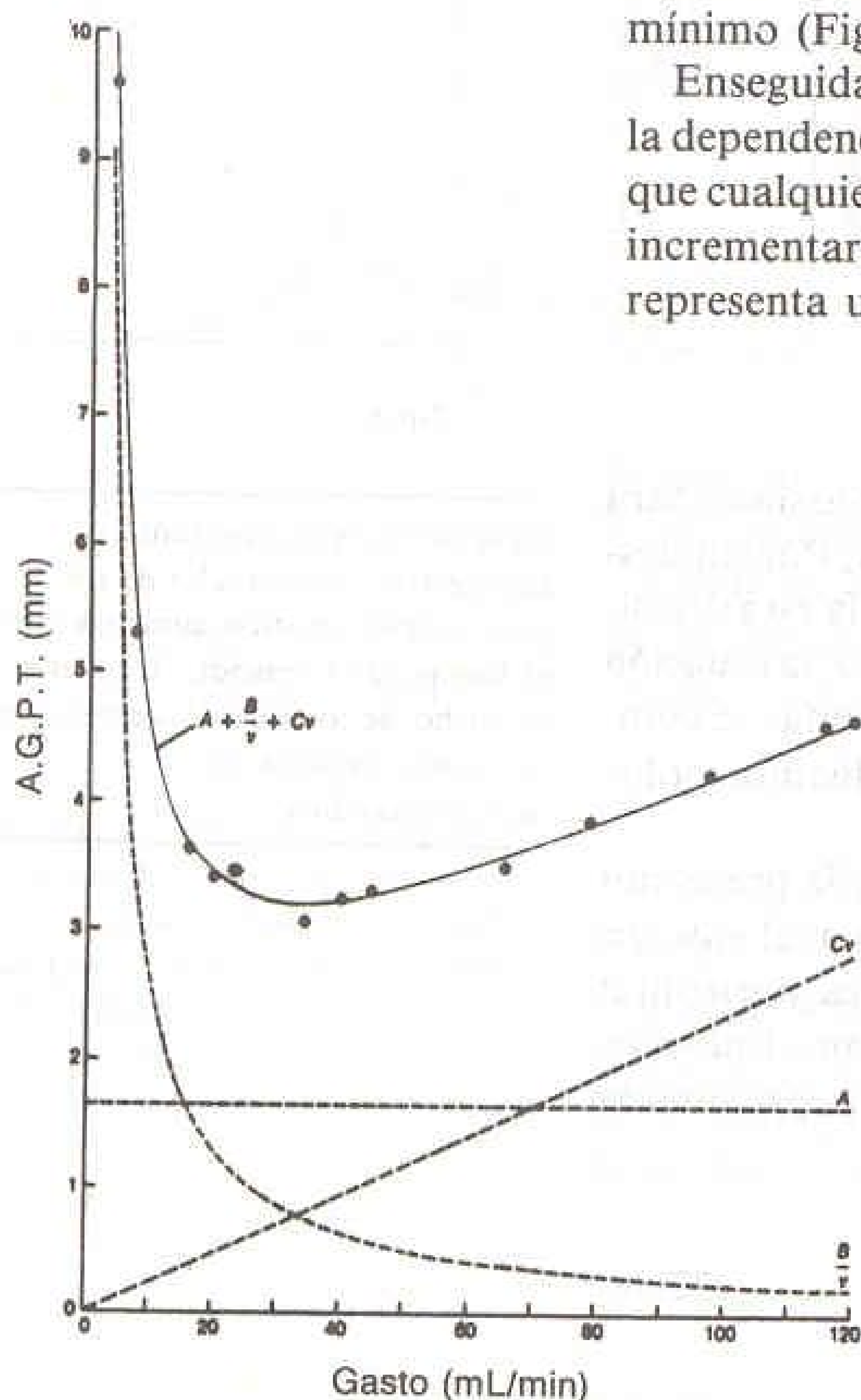


Figura 22-14
Aplicación de la ecuación de van Deemter a la cromatografía de gases. Los puntos experimentales son datos de H. W. Moody, *J. Chem. Ed.*, **59**, 291 (1982). Los parámetros de van Deemter son A = 1.65 mm, B = 25.8 mm · mL/min, y C = 0.023 6 mm · min/mL.

[‡] Una amplia exposición de la ecuación de van Deemter es la de S. J. Hawkes *J. Chem. Ed.*, **60**, 393 (1983).

Consideremos la **difusión longitudinal** de un soluto cuando atraviesa una columna (parte superior de la Fig. 22-15). *Puesto que la concentración de soluto es menor en los bordes de la zona del soluto que en el centro, el soluto se difunde siempre hacia los bordes de la zona.* A mayor tiempo pasado por el soluto en la columna, mayor ensanchamiento por difusión. Esto da por resultado el término B/v de la ecuación de van Deemter. A mayor velocidad de la fase móvil, menor es el tiempo pasado en la columna y menor la difusión.

Difusión longitudinal significa difusión paralela a la dirección del flujo.

El término C_v resulta del tiempo finito que requiere el soluto para que se establezca el equilibrio entre las fases móvil y estacionaria. Considérese un instante en el que una parte del soluto está en cada fase (centro de la Fig. 22-15). Si la fase móvil se mueve rápidamente y si el soluto no puede "escapar" con rapidez de la fase estacionaria, entonces la zona del soluto en la fase móvil se adelanta respecto a la zona en la fase estacionaria. El resultado es un ensanchamiento de la totalidad de la banda de soluto. A mayor velocidad, v, mayor es el ensanchamiento. El término C_v expresa este efecto.

El término A de la ecuación de van Deemter se debe a que el soluto recorre múltiples trayectorias de distintas longitudes (Fig. 22-15, abajo). La existencia de múltiples trayectorias de longitud aleatoria tiende a ensanchar la zona de soluto. Este efecto es aproximadamente independiente de la velocidad.

Términos de la ecuación de van Deemter:

B/v: difusión longitudinal.
Cv: velocidad de equilibrio, también llamada término de *transferencia de masa.*
A: trayectorias múltiples.

La condición óptima se presenta cuando la A.E.P.T. es mínima. A velocidades menores que la óptima, la difusión longitudinal causa un ensanchamiento de la banda y un incremento en la altura del plato. A velocidades mayores que la óptima, el lento equilibrio del soluto entre las fases provoca que el soluto se extienda.

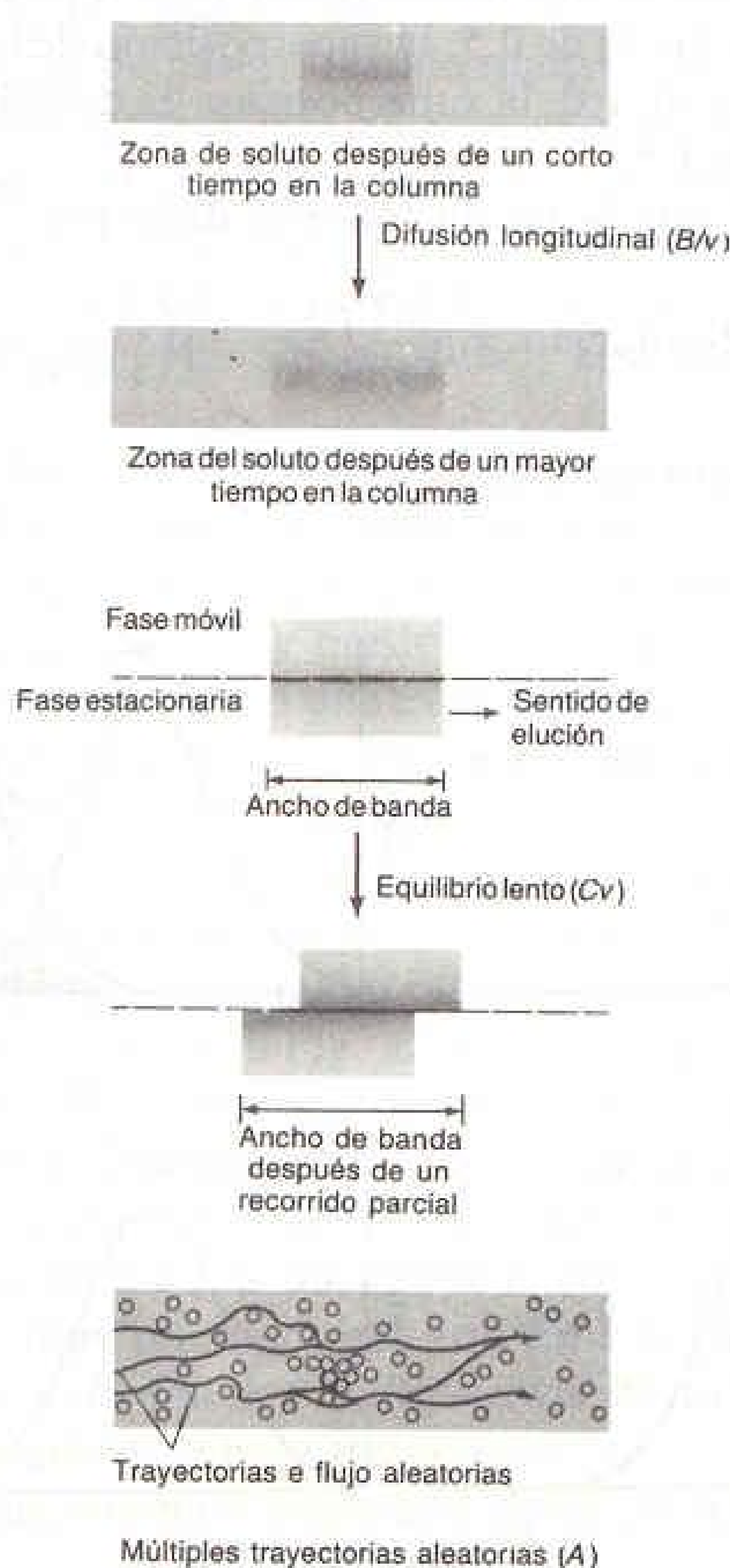


Figura 22-15
Mecanismos de ensanchamiento de banda en cromatografía.

El equilibrio con partículas pequeñas es más rápido, de modo que dichas partículas permiten gastos mayores. Las partículas más pequeñas también dan por resultado un mayor número de platos teóricos por unidad de longitud de columna.

Como los gases se difunden en la fase estacionaria más rápido que los líquidos, el gasto óptimo es mayor en la cromatografía de gases que en la cromatografía de líquidos.

Para un tipo dado de fase estacionaria, *a menor tamaño de partícula mayor eficiencia de la columna.* Esto se debe a que el soluto debe recorrer distancias más cortas para alcanzar el equilibrio con las partículas más pequeñas de la fase estacionaria. El tamaño de partículas de las columnas de cromatografía de alta eficiencia es de aproximadamente 10 μm. *A menor diámetro de partícula, mayor es el gasto óptimo.* Las columnas empacadas con partículas muy pequeñas oponen gran resistencia al flujo del solvente. En consecuencia, se requieren altas presiones para trabajar con las más eficientes columnas de cromatografía de líquidos.

Como los coeficientes de difusión de los gases son mayores que los de los líquidos, el gasto óptimo es mayor en la cromatografía de gases que en la técnica para líquidos. Aun cuando es posible operar un cromatógrafo de gases por abajo de su gasto óptimo, es raro que en la cromatografía de líquidos el gasto esté por debajo de su valor óptimo. En la mayoría de los casos, la disminución del gasto incrementa la eficiencia (reduce la A.E.P.T.) de una columna de cromatografía de líquidos.

Resolución

La **resolución** de dos picos se define como

$$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_{pr}} = \frac{\Delta V_r}{w_{pr}} \qquad (22\text{-}40)$$

donde Δt_r o ΔV_r son la separación entre picos (en unidades de tiempo o de volumen) y w_{pr} es el ancho promedio de ambos picos en las unidades correspondientes. (El ancho de pico, medido en la base, se define en la Fig. 22-12.) En la Fig. 22-16 se muestra la forma en que la separación de dos picos depende de la resolución. Cuando la resolución es de 0.5, la superposición de los dos picos es de 16%. Cuando la resolución es de 1.0, la superposición es de 2.3%, y se reduce a 0.1% para una resolución de 1.5.

Puede demostrarse[†] que la resolución está dada por

$$\text{Resolución} = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_2}{1 + k_{pr}}\right) \qquad (22\text{-}41)$$

[†] J. P. Foley, *Anal. Chem.* (1990), en prensa.

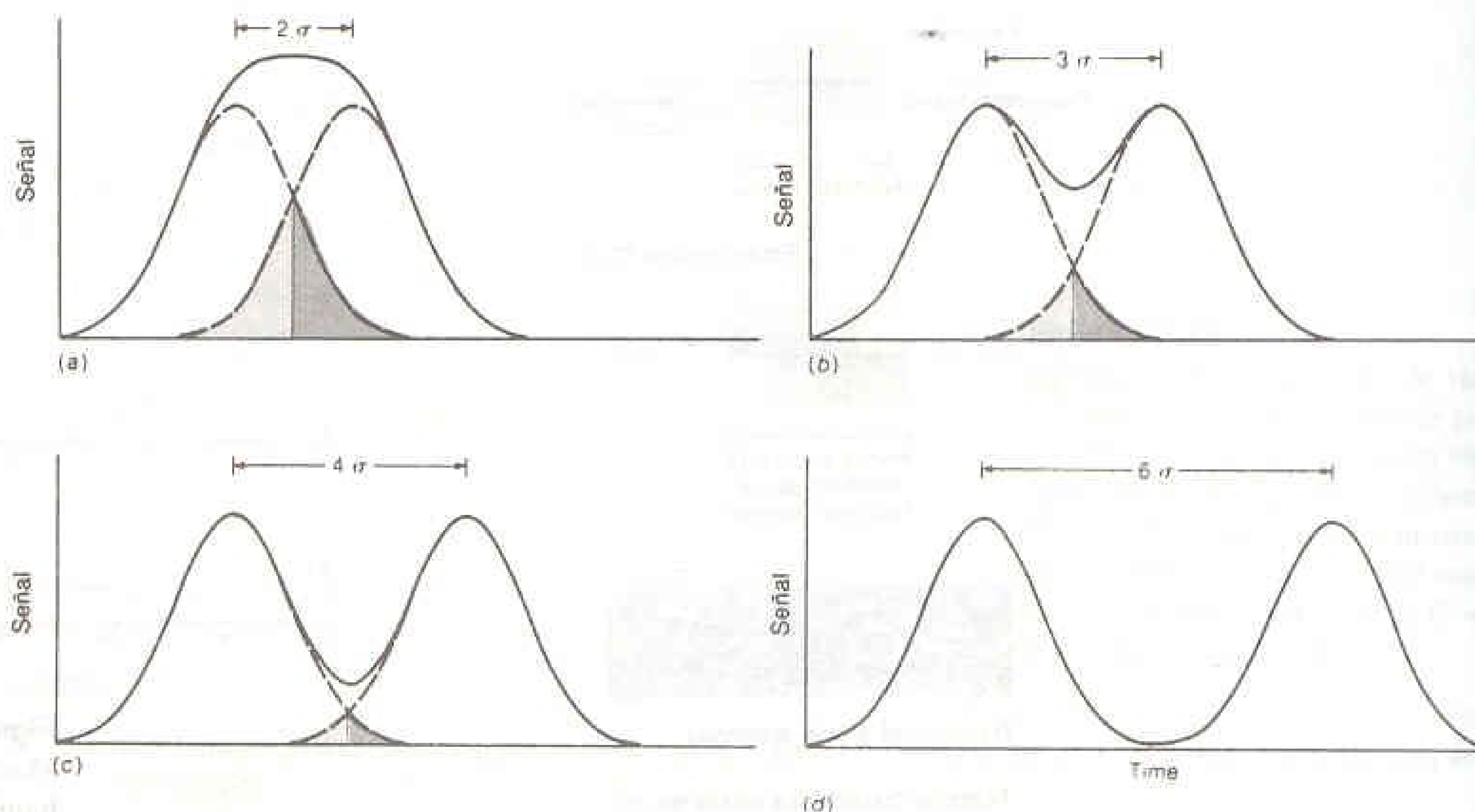


Figura 22-16
Resolución de dos picos gaussianos con igual área y amplitud. Las líneas de trazo discontinuo muestran los picos individuales, y las líneas de trazo continuo son la suma de los dos picos. El área de superposición está sombreada. La resolución es (a) 0.50, (b) 0.75, (c) 1.00, (d) 1.50.

donde N es el número de platos teóricos en la columna, α es la retención relativa de los dos picos (ecuación 22-26), k_2 es el factor de retención para el segundo componente (el que más se retiene) (ecuación 22-27), y k_{pr} es el factor de retención promedio para ambos componentes. Si el número de platos teóricos para los dos picos no es el mismo, se sustituye N por $\sqrt{N_1N_2}$ y k_2 por k_{pr}. N_1 y N_2 son el número de platos teóricos para cada componente.

La característica más importante de la ecuación 22-41 consiste en que la resolución es proporcional a $\sqrt{N}$. Dado que el número de platos teóricos de una columna es proporcional a la longitud de la columna, *duplicar la longitud de la columna incrementa la resolución en* $\sqrt{2}$. Esto es análogo al comportamiento de la distribución a contracorriente, y las razones son las mismas. La separación de componentes aumenta en forma proporcional a N, pero el ensanchamiento de banda es proporcional a $\sqrt{N}$. El resultado neto es que la resolución es proporcional a $\sqrt{N}$ (o, de manera equivalente, a $\sqrt{\text{longitud de la columna}}$). La ecuación 22-41 también indica que la resolución aumenta con la retención relativa (α) y con el factor de retención (K_2). Incrementar el factor de retención equivale a incrementar la fracción del tiempo que el soluto permanece en la fase estacionaria. Existe un límite práctico hasta el cual es posible incrementar el factor de retención, porque los tiempos de retención se hacen demasiado largos y los picos se hacen excesivamente anchos.

Resolución $\propto \sqrt{N} \propto \sqrt{L}$

Columnas Tubulares Abiertas

La columna de la Fig. 22-9 se llama **columna empacada,** porque se llena con el medio cromatográfico (la fase estacionaria) en el cual ocurre la separación de solutos. Para la cromatografía de gases, una alternativa consiste en recubrir con la fase estacionaria la pared interna de una columna capilar angosta (Fig. 23-2). Tales **columnas tubulares abiertas** tienen mucho mayor resolución que las columnas empacadas, menores tiempos de análisis, y mayor sensibilidad a pequeñas cantidades de analito. Tienen baja capacidad de muestra, y no son útiles para separaciones preparativas en las cuales el objetivo es purificar y aislar cantidades significativas de compuesto.

Respecto a las columnas empacadas, las columnas tubulares abiertas se caracterizan por

1. mayor resolución.
2. menor tiempo de análisis.
3. mayor sensibilidad (que se considera en la Secc. 23-1).
4. menor capacidad de muestra.

Las ventajas del diseño tubular abierto se deben a la trayectoria abierta en el centro de la columna. En las columnas empacadas la fase estacionaria se opone al flujo de la fase móvil, de modo que el gasto lineal no puede ser muy alto. Para las mismas longitud de la columna y presión aplicada, el gasto lineal es mucho mayor en una columna tubular abierta que en una empacada. Así, la primera puede ser mucho más larga (típicamente unas 100 veces) que la segunda, para obtener gasto y caída de presión similares. Si todo permanece igual, esto representa unos 100 platos teóricos más, lo que mejora mucho la resolución.

Para una presión dada, el gasto es proporcional al área transversal de la columna e inversamente proporcional a su longitud:

$$\text{Gasto} \propto \frac{\text{área}}{\text{longitud}}$$

Además, la altura equivalente de plato teórico (A.E.P.T.) suele ser menor para una columna tubular abierta, lo que mejora la resolución por unidad de longitud. El motivo de esto puede verse en la Fig. 22-15 y en la ecuación de van Deemter (ecuación 22-39). La A.E.P.T. depende de tres factores. El primer término (A) se debe a que la fase móvil sigue múltiples trayectorias al desplazarse por una columna empacada. Dado que algunas de esas trayectorias son más largas que otras, la banda de soluto se ensancha al avanzar por la columna, con lo que se reduce la resolución de solutos muy próximos entre sí. *En una columna tubular abierta no hay ensanchamiento de banda por multiplicidad de trayectorias,* porque todo el soluto sigue esencialmente la misma trayectoria. Ahora consideremos la curva de van Deemter para una columna empacada típica en la Fig. 22-14. A el gasto

El diseño tubular abierto permite

1. mayor gasto lineal, mayor longitud de columna, o ambas cosas.
2. menor A.E.P.T., lo cual significa mayor resolución.

más eficiente (A.E.P.T. mínima) en la vecindad de los 30 mL/min, el término A explica la mitad de la altura de plato. Si se omitiera dicho término, la altura de plato se reduciría en un factor de 2 y el número de platos en la columna se duplicaría.

Para obtener un alto rendimiento de una columna tubular abierta, el radio de la columna debe ser pequeño y la fase estacionaria debe ser lo más delgada posible. Las dimensiones reducidas aseguran un intercambio rápido del soluto entre las fases móvil y estacionaria, que es la base de la separación de solutos.

En la Tabla 22-3 se comparan características de funcionamiento reales de una columna empacada y una columna tubular abierta con la misma fase estacionaria para separar un par de solutos por cromatografía de gases. Para tiempos de análisis similares (alrededor de media hora), la columna tubular abierta tiene siete veces mayor resolución (10.6 contra 1.5). Dicha columna es 42 veces más larga, y tiene 89 veces más platos teóricos. De manera alternativa, la resolución puede sacrificarse en aras de la velocidad. Si la longitud de la columna tubular abierta se reduce a 5 m, los mismos dos solutos se separan con resolución de 1.5, pero el tiempo de análisis se reduce de 38.5 a 0.83 min.

De Regreso a la Realidad

Ensanchamiento de Banda Antes y Después de la Cromatografía

Al considerar la ecuación de van Deemter, sólo se mencionaron las formas en que las bandas del soluto se ensanchan en el proceso cromatográfico. Sin embargo, el soluto no puede aplicarse a la columna en una zona infinitesimalmente estrecha, así que la banda tiene ancho finito antes de empezar a extenderse dentro de la columna. Después de la elución, puede ocurrir un ensanchamiento extra en la salida de una columna mal diseñada o en el detector que se utiliza para medir el soluto que sale de la columna.

En salidas y detectores bien diseñados se logra mantener un flujo laminar. Esto significa que la velocidad del fluido es mayor en el centro del tubo y disminuye gradualmente hacia las paredes, donde es cero. Puesto que el fluido localizado en el centro de la cámara se mueve más rápido que el situado en los bordes, la banda se ensancha. Sin embargo, el ensanchamiento es mucho mayor en una salida o en un detector, donde cada gota nueva que penetra en la cámara se mezcla total-

Tabla 22-3
Comparación del rendimiento de las columnas empacada y tubular abierta con pared recubierta[†]

Propiedad	Empacada	Tubular abierta
Longitud de la columna, L	2.4 m	100 m
Velocidad lineal del gas	8 cm/s	16 cm/s
A.E.P.T. para el oleato de metilo	0.73 mm	0.34 mm
Factor de retención, k, para el oleato de metilo	58.6	2.7
Platos teóricos, N	3 290	294 000
Resolución de estearato de metilo y oleato de metilo	1.5	10.6
Tiempo de retención del oleato de metilo	29.8 min	38.5 min

Fuente: L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Columns* (Norwalk, Connecticut: Perkin-Elmer Corp., 1979), pág. 26.

[†] El estearato de metilo ($CH_3(CH_2)_{16}CO_2CH_3$) y el oleato de metilo (*cis*-$CH_3(CH_2)_7CH=CH$-$(CH_2)_7CO_2CH_3$) se separaron en columnas con DEGS (Tabla 23-1) como fase estacionaria a 180°C.

mente con el contenido de ésta. Esto pasa en los grandes espacios muertos de algunas columnas de cromatografía mal diseñadas y construidas.

Para minimizar el ensanchamiento de las bandas fuera de la columna cromatográfica, deben minimizarse todos los espacios muertos y las dimensiones de los tubos. La muestra debe aplicarse en una zona estrecha, y debe procurarse que penetre en la columna antes de mezclarse con el eluyente.

Formas de las Bandas

Una banda de forma gaussiana se produce cuando el coeficiente de reparto, K ($= C_s/C_m$), es constante e independiente de la cantidad de soluto en la columna. En columnas reales, la relación C_s/C_m cambia un poco conforme aumenta la cantidad total de soluto, y las bandas resultantes se vuelven asimétricas. Una gráfica de C_s en función de C_m (a una temperatura dada) se llama *isoterma*. En la Fig. 22-17 se presentan tres isotermas comunes y sus formas de bandas resultantes. La isoterma central es ideal, y da por resultado un pico simétrico.

La isoterma superior es típica de una columna *sobrecargada*. Contiene tanto soluto que éste afecta las propiedades físicas de la fase estacionaria. La fase estacionaria ya no puede considerarse una solución diluida del soluto. Una fase estacionaria sobrecargada se comporta más bien como una fase líquida constituida por el soluto. Puesto que el soluto es más soluble en sí mismo (''los semejantes se disuelven mutuamente''), el valor C_s/C_m se incrementa con la carga de soluto.

El frente de un pico sobrecargado presenta concentración normal creciente. Conforme la concentración se incrementa, la banda empieza a sobrecargarse y el coeficiente de reparto ($= C_s/C_m$) aumenta. El soluto se hace tan soluble en la zona sobre la fase estacionaria que hay poco de él rezagado detrás del pico. La banda emerge gradualmente pero termina de manera abrupta (parte superior izquierda de la Fig. 22-17).

La sobrecarga causa una elevación gradual y una caída abrupta del pico cromatográfico.

La isoterma inferior de la Fig. 22-17 se observa cuando pequeñas cantidades de soluto se retienen más fuertemente que grandes cantidades. Esto es exactamente la situación opuesta a la sobresaturación. Ello conduce a un incremento relativamente abrupto de la concentración al comienzo de la banda, y una larga *cola* en la cual la concentración decrece gradualmente después del pico.

Se produce una larga cola cuando algunos sitios retienen el soluto más fuertemente que otros.

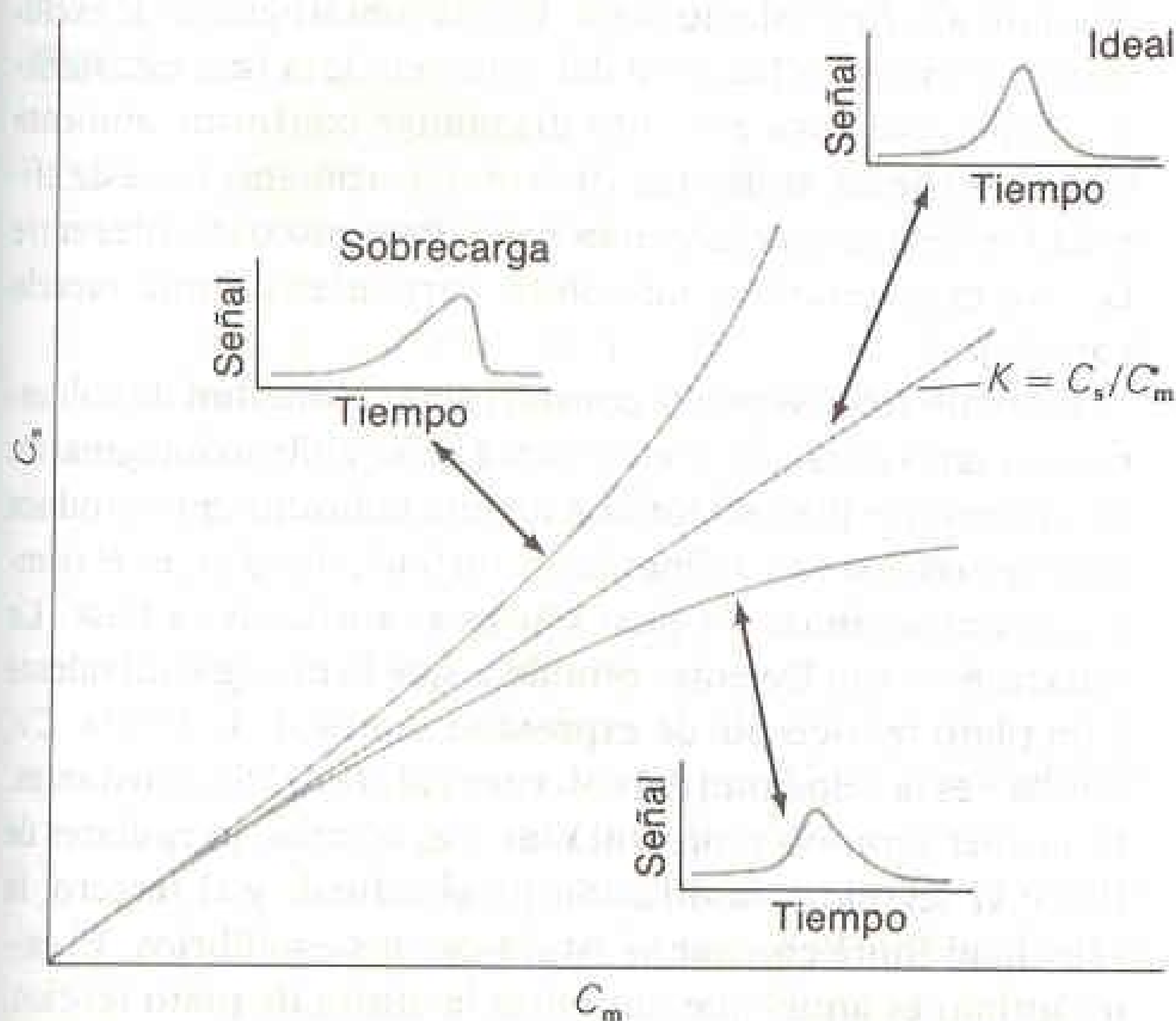
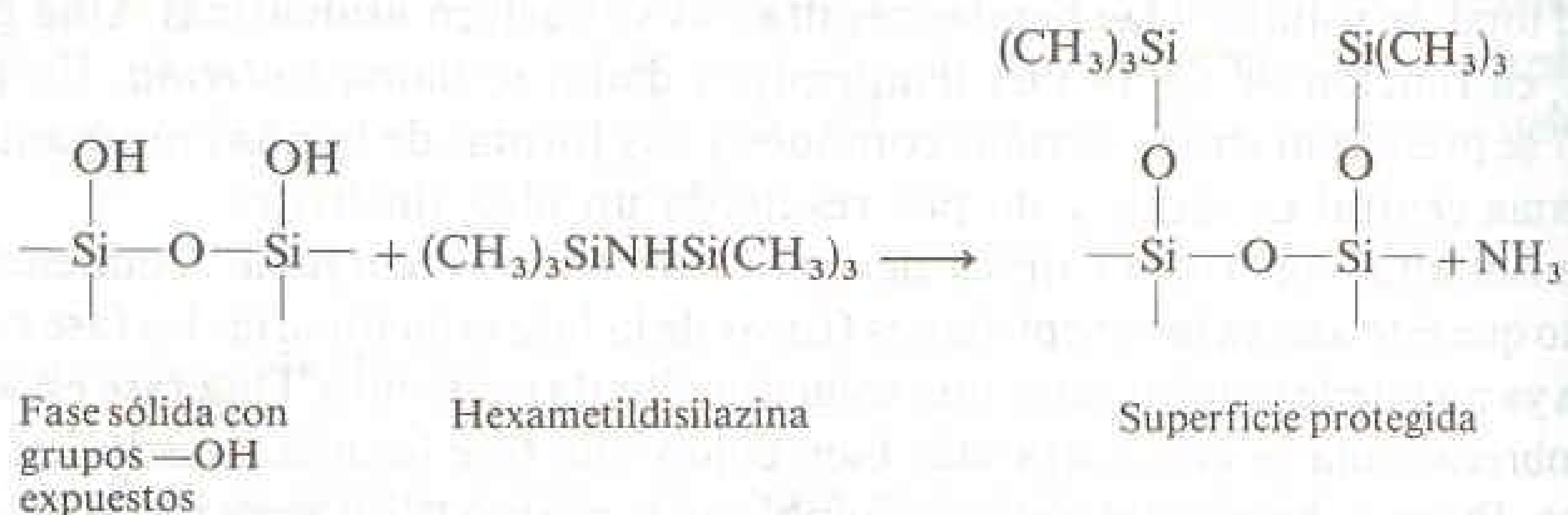


Figura 22-17
Isotermas comunes y sus formas de banda cromatográfica resultantes.

Una de las causas de la aparición de colas es la presencia de sitios en los cuales la fase estacionaria retiene fuertemente al soluto. Cuando estos sitios se saturan con el soluto, el coeficiente de reparto disminuye porque no hay sitios de retención fuerte disponibles para detener nuevo soluto. Una de las fases estacionarias de uso común en cromatografía de gases se obtiene de diatomita (tierra de diatomeas), constituida por los esqueletos de sílice hidratada de las algas microscópicas llamadas diatomeas. Los grupos hidroxilo de la superficie de las partículas pueden formar fuertes enlaces de hidrógeno con solutos polares, causando graves problemas de formación de colas. Una estrategia para reducir esta formación consiste en cubrir tales sitios con un compuesto polar, como el ácido acético, el cual permanece unido indefinidamente. Otra técnica, llamada **silanización,** consiste en unir covalentemente grupos trimetilsilil a los grupos hidroxilo del silanol:



La diatomita tratada de esta manera presenta menos problemas de colas que el material no tratado. Las columnas de vidrio que se usan en la cromatografía de gases y de líquidos a menudo también se silanizan para minimizar la interacción del soluto con sitios activos presentes en las paredes de vidrio.

Resumen

Un soluto puede extraerse de una fase a otra en la que es más soluble. El cociente de las concentraciones de soluto en cada fase en el equilibrio se llama coeficiente de reparto. Cuando el soluto existe en la solución en más de una forma, se utiliza el coeficiente de distribución en lugar del de reparto. En este capítulo se dedujeron ecuaciones simples que relacionan la fracción del soluto extraído con el coeficiente de reparto, con el volumen de las fases y con el pH. Es más eficaz realizar varias extracciones con volúmenes pequeños que unas pocas extracciones con volúmenes grandes. Un agente quelante de metales, soluble sólo en solventes orgánicos, puede usarse para extraer iones metálicos de una solución acuosa, y se logra selectividad mediante el control del pH. Para extraer iones metálicos en fase acuosa a una fase hidrófoba puede aprovecharse la formación de pares iónicos o utilizarse contraiones hidrófobos o éteres corona.

La distribución a contracorriente es un procedimiento de extracciones en serie en el que pueden separarse solutos con coeficientes de reparto distintos. La distribución de solutos puede describirse mediante una distribución binomial, donde la posición de la banda es proporcional al número de transferencias y el ancho de banda es proporcional a la raíz cuadrada del número de transferencias.

En las cromatografías de adsorción y de reparto, se establece un régimen continuo de transferencia del soluto entre las fases móvil y estacionaria. En la cromatografía de intercambio iónico, son las fuerzas coulómbicas las que atraen el soluto a la fase estacionaria. En la cromatografía de exclusión molecular, la fracción del volumen de la fase estacionaria disponible para el soluto disminuye conforme aumenta el tamaño de las moléculas de éste. La cromatografía de afinidad se basa en interacciones específicas no covalentes entre la fase estacionaria y un soluto particular de una mezcla compleja.

Un plato teórico puede considerarse la longitud de columna necesaria para que se establezca un equilibrio imaginario. El número de platos teóricos de una columna que produce picos gaussianos se define como $16t_r^2/w^2$, donde t_r es el tiempo de retención de un pico y w es el ancho de la base. La ecuación de van Deemter establece que la altura equivalente a un plato teórico puede expresarse como $A + B/v + Cv$, donde v es la velocidad del solvente y A, B y c son constantes. El primer término representa las trayectorias irregulares de flujo; el segundo, la difusión longitudinal, y el tercero, la velocidad finita con que se establecen los equilibrios. El gasto óptimo es aquél que minimiza la altura de plato teórico.

El gasto óptimo es más alto para la cromatografía de gases que para la cromatografía de líquidos. Tanto el número de platos como el gasto óptimo aumentan conforme disminuye el tamaño de partícula de la fase estacionaria. Las columnas tubulares abiertas tienen mayor resolución y menores tiempos de análisis que las columnas empacadas. La resolución de una columna es proporcional a la raíz cuadrada de su longitud. El ensanchamiento de banda ocurre no sólo en la columna, sino también durante la inyección y la detección. La sobrecarga y la formación de colas pueden corregirse mediante el uso de muestras más pequeñas y por enmascaramiento de los sitios de adsorción fuerte en la fase estacionaria.

Terminología

A.E.P.T. (*H.E.P.T.*)
catálisis de transferencia de fase (*phase transfer catalysis*)
coeficiente de distribución (*distribution coefficient*)
coeficiente de reparto (*partition coefficient*)
columna empacada (*packed column*)
columna tubular abierta (*open tubular column*)
cromatografía de adsorción (*adsorption chromatography*)
cromatografía de afinidad (*affinity chromatography*)
cromatografía de exclusión molecular (*molecular exclusion chromatography*)
cromatografía de filtración en gel (*gel filtration chromatography*)
cromatografía de intercambio iónico (*ion-exchange chromatography*)
cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*)
cromatografía de reparto (*partition chromatography*)
cromatograma (*chromatogram*)
difusión longitudinal (*longitudinal diffusion*)
distribución a contracorriente (*countercurrent distribution*)
eluato (*eluate*)
elución (*elution*)
eluyente (*eluent*)
extracción (*extraction*)
factor de retención (*capacity factor*)
fase estacionaria (*stationary phase*)
fase móvil (*mobile phase*)
gasto lineal (*linear flow rate*)
gasto en volumen (*volume flow rate*)
ionóforo (*ionophore*)
miscible (*miscible*)
par iónico (*ion pair*)
plato teórico (*theoretical plate*)
resolución (*resolution*)
retención relativa (*relative retention*)
silanización (*silanization*)
tiempo de retención (*retention time*)
tiempo de retención ajustado (*adjusted retention time*)
van Deemter, ecuación de (*van Deemter equation*)
volumen de retención (*retention volume*)

Ejercicios

22-A. Considere un experimento de cromatografía en el cual dos componentes con factores de retención $k_1 = 4.00$ y $k_2 = 5.00$ se inyectan en una columna con $N = 1.00 \times 10^3$ platos teóricos. El tiempo de retención para el componente que menos se retiene es $t_{r1} = 10.0$ min.

(a) Calcule t_m, t_{r2} y el ancho a la mitad de la altura ($w_{1/2}$) para cada pico. Calcule además el ancho w en la base de cada pico.

(b) En papel milimétrico trace el cromatograma análogo a la Fig. 22-11, suponiendo que los dos picos tienen la misma amplitud (altura). Trace con exactitud las semialturas.

(c) Calcule la resolución de los dos picos y compare este valor con los que se grafican en la Fig. 22-16.

22-B. Un soluto con coeficiente de reparto de 4.0 se extrae de 10 mL de la fase 1 a la fase 2.

(a) ¿Qué volumen de fase 2 se requiere para extraer 99% del soluto en una extracción?

(b) ¿Cuál será el volumen total del solvente 2 necesario para eliminar 99% del soluto en tres extracciones iguales?

22-C. Considere una separación a contracorriente (con 100 transferencias) de los solutos A y B, cuyos coeficientes de distribución son $D_A = 1$ y $D_B = 0.6$. Suponga que los volúmenes de las fases móvil y estacionaria son iguales.

(a) Calcule $r_{\text{máx}}$ y σ para cada banda.

(b) Si se juntan las fracciones de los tubos 28 a 44 por una parte y 44 a 60 por otra, encuentre el porcentaje de recuperación y la pureza de cada soluto.

22-D. (a) Halle los factores de retención de octano y nonano en la Fig. 22-11.

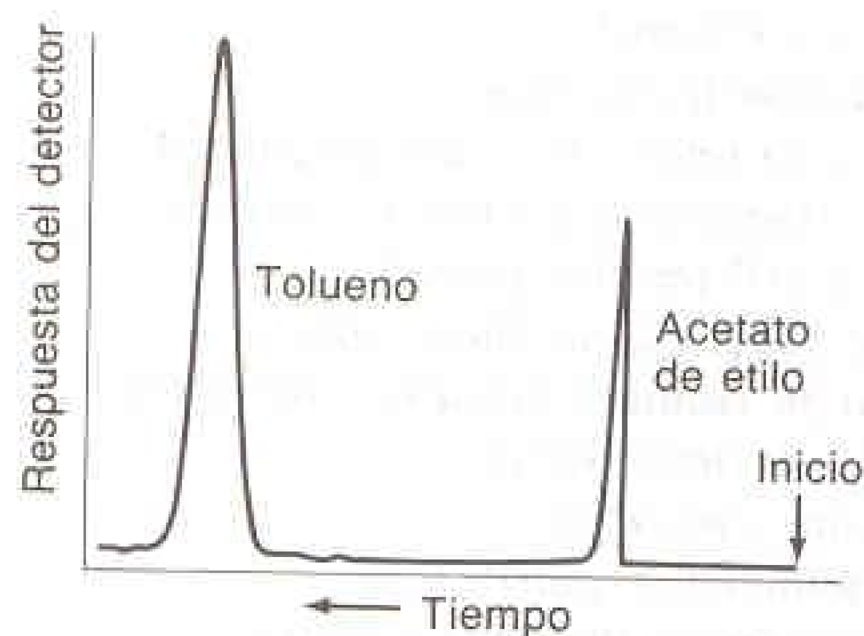
(b) Determine el cociente

$$\frac{\text{tiempo que pasa el octano en la fase estacionaria}}{\text{tiempo total que pasa el octano en la columna}}$$

(c) Calcule la retención relativa de octano y nonano.

(d) Si el volumen de la fase estacionaria es la mitad del volumen de la fase móvil, halle el coeficiente de reparto del octano.

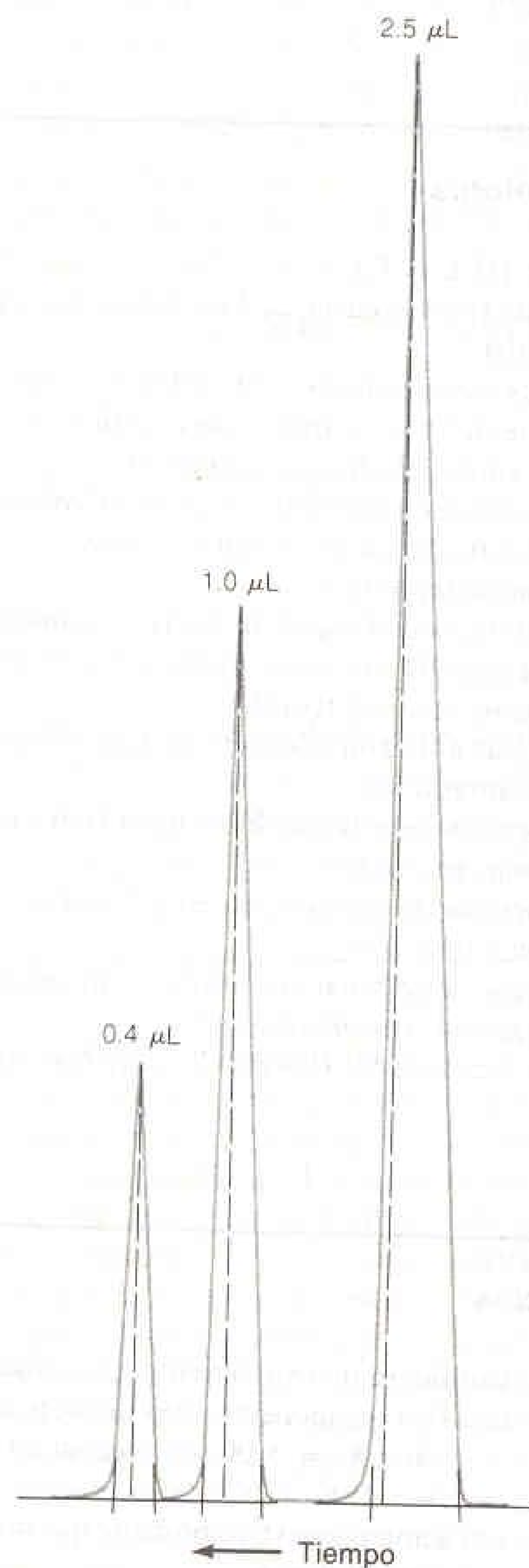
22-E. Enseguida se presenta un cromatograma de gases de una mezcla de tolueno y acetato de etilo.



(a) Utilice el ancho de cada pico (medido en su base) para calcular el número de platos teóricos de la columna. Estime todas las longitudes hasta décimos de milímetro.

(b) Utilice el ancho del pico del tolueno, medido en su base, para calcular el ancho esperado a la mitad de la altura. Compare los valores medidos y calculados. Cuando el espesor del trazo del lápiz no es despreciable comparado con la longitud que se mide, es preciso tomarlo en cuenta. Lo mejor es medir del extremo de un trazo al extremo correspondiente del otro trazo, como se muestra enseguida.

22-F. Los tres cromatogramas que siguen se obtuvieron con inyecciones en la misma columna y en las mismas condiciones de 2.5, 1.0 y 0.4 μL de acetato de etilo. Explique por qué la asimetría del pico disminuye al decrecer el tamaño de muestra.



Problemas

A22-1. En la ecuación 22-1, el soluto S tiene coeficiente de reparto de 4.0 entre el agua (fase 1) y el cloroformo (fase 2). Considere el equilibrio de S en una mezcla de agua y cloroformo.

(a) Calcule la concentración de S en el cloroformo si la concentración en el agua es 0.020 m.

(b) Si el volumen de agua es de 80.0 mL y el de cloroformo es de 10.0 mL, halle el cociente (mol de S en cloroformo)/(mol de S en agua).

A22-2. El soluto del problema anterior se disuelve inicialmente en 80.0 mL de agua. Se extrae después seis veces con porciones de 10.0 mL de cloroformo. Utilice la ecuación 22-6 para encontrar la fracción de soluto que permanece en la fase acuosa.

A22-3. La base débil B ($K_b = 1.0 \times 10^{-5}$) se pone en equilibrio entre agua (fase 1) y benceno (fase 2).

(a) Defina el coeficiente de distribución, D, para este sistema.

(b) Explique la diferencia entre D y K, coeficiente de reparto.

(c) Calcule D a pH 8.00 si $K = 50.0$.

(d) ¿Será D mayor o menor a pH 10 que a pH 8? Explique por qué.

A22-4. ¿Por qué la extracción de un ion metálico con 8-hidroxiquinolina en un solvente orgánico es más completa a mayor pH?

A22-5. En una extracción a contracorriente, 37% de un soluto pasa a la fase superior y 63% a la fase inferior en cada equilibrio.

(a) ¿En qué tubo aparecerá la concentración máxima después de 150 transferencias?

(b) ¿Cuántos tubos abarca la desviación estándar para este soluto?

A22-6. Asocie los términos de la primera lista con las características de la segunda.

1. cromatografía de adsorción
2. cromatografía de reparto
3. cromatografía de intercambio iónico
4. cromatografía de exclusión molecular
5. cromatografía de afinidad

A. Los iones de la fase móvil son atraídos por los contraiones unidos covalentemente a la fase estacionaria.

B. El soluto en la fase móvil es atraído hacia grupos específicos unidos covalentemente a la fase estacionaria.

C. El soluto se equilibra entre la fase móvil y la superficie de la fase estacionaria.

D. El soluto se equilibra entre la fase móvil y la película de líquido que recubre la fase estacionaria.

E. Solutos de diferentes tamaños penetran en los espacios disponibles de la fase estacionaria en grado variable. Los solutos más grandes eluyen primero.

A22-7. El solvente recorre una columna en 3.0 min pero el soluto requiere 9.0 min.

(a) Calcule el factor de retención, k.

(b) ¿Qué fracción del tiempo pasa el soluto en la fase móvil durante su recorrido por la columna?

(c) El volumen de la fase estacionaria es un décimo del volumen de la fase móvil en la columna ($V_s = 0.10\ V_m$). Determine el coeficiente de reparto, K, para el sistema.

A22-8. El solvente ocupa 15% del volumen de una columna de cromatografía cuyo diámetro interno es de 3.0 mm. Si el gasto en volumen es de 0.2 mL/min, halle el gasto lineal.

A22-9. Considere una columna de cromatografía en la cual $V_s = V_m/5$. Calcule el factor de retención si $K = 3$ y si $K = 30$.

A22-10. Diga qué columna es más eficiente: (a) A.E.P.T. = 0.1 mm o (b) A.E.P.T. = 1 mm.

A22-11. Un cromatograma con bandas gaussianas ideales tiene $t_r = 9.0$ min y $w_{1/2} = 2.0$ min.

(a) ¿Cuántos platos teóricos están presentes?

(b) La columna tiene 10 cm de longitud. Encuentre A.E.P.T.

A22-12. El cromatograma asimétrico de la Fig. 22-13 tiene tiempo de retención de 15 cm en la hoja de papel del graficador, y los valores de A y B son de 3.0 y 1.0 cm, respectivamente. Encuentre el número de platos teóricos.

A22-13. Explique por qué uno de los términos de la ecuación de van Deemter depende de v y otro depende de $1/v$.

A22-14. Por qué el gasto óptimo es mayor para una columna cromatográfica cuando el tamaño de partícula de la fase estacionaria es menor?

A22-15. ¿Cuál es el gasto óptimo en la Fig. 22-14 para lograr una mejor separación de solutos?

A22-16. Dos picos cromatográficos con ancho de 6 min se eluyen a 24 y 29 min. ¿Qué diagrama, de los que aparecen en la Fig. 22-16, se parecerá más al cromatograma?

A22-17. Explique cómo la silanización reduce las colas de los picos cromatográficos.

22-18. Considere la extracción en solución orgánica de M^{n+} a partir de solución acuosa por reacción con ligando protonado, HL:

$$M^{n+}(aq) + nHL(org) \rightleftharpoons ML_n(org) + nH^+(aq)$$

$$K_{\text{extracción}} = \frac{[ML_n]_{org}[H^+]^n_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}[HL]^n_{org}}$$

Escriba la ecuación 22-19 en términos de $K_{extracción}$, y exprese esta última en términos de las constantes de la ecuación 22-19. Dé una explicación física al hecho de que cada constante incrementa o reduce $K_{extracción}$.

22-19. Dé una interpretación física de las ecuaciones 22-9 y 22-10 en términos de las ecuaciones de composición fraccionaria para un ácido monoprótico de la Secc. 12-2.

22-20. Describa cómo es que las isotermas no lineales de reparto dan por resultado bandas de forma no gaussiana. Dibuje la forma de banda producida por una columna sobrecargada y una columna donde aparece una cola.

22-21. El coeficiente de reparto del ácido butanoico es de 3 (a favor del benceno) cuando se distribuye entre agua y benceno. Halle la concentración formal del ácido butanoico en cada fase cuando 100 mL de solución acuosa de ácido butanoico 0.10 M se extraen con 25 mL de benceno (a) a pH 4.00 y (b) a pH 10.00.

22-22. Para un valor dado de $[HL]_{org}$ en la ecuación 22-19, ¿en qué intervalo de pH (cuántas unidades de pH) cambia D de 0.01 a 100 si $n = 2$?

22-23. Para la extracción de Cu(II) con ditizona en CCl_4, $K_L = 1.1 \times 10^4$, $K_M = 7 \times 10^4$, $K_a = 3 \times 10^{-5}$, $\beta = 5 \times 10^{22}$ y $n = 2$.
(a) Calcule el coeficiente de distribución para la extracción de Cu(II) 0.1 μm en CCl_4 con ditizona 0.1 mM a pH 1.0 y pH 4.0.
(b) Si 100 mL de una solución acuosa de Cu(II) 0.1 μM se extraen una sola vez con 10 mL de ditizona 0.1 mM a pH 4.0, ¿qué fracción de Cu(II) permanece en la fase acuosa?

22-24. Calcule la fracción de cada soluto de la Tabla 22-1 en cada fase después de siete transferencias. Construya una gráfica similar a la de la Fig. 22-7, donde se muestren las proporciones relativas de A y B en cada tubo después de siete transferencias.

22-25. Considere una distribución a contracorriente en la cual las sustancias A y B tienen los siguientes coeficientes de distribución:

$$\frac{[A]_{superior}}{[A]_{superior}} = 3 \qquad \frac{[B]_{inferior}}{[B]_{inferior}} = \frac{1}{3}$$

(a) Suponga que se desea separar 1 mmol de A y 1 mmol de B. Calcule el número de milimoles de cada sustancia en cada tubo después de seis pasos de distribución a contracorriente.
(b) Si se reúnen los contenidos de los tubos 5 y 6, ¿cuál es el porcentaje de recuperación y la pureza del soluto A?

22-26. Suponga que un soluto con $D = 1.5$ se somete a una distribución a contracorriente de 100 transferencias, utilizando 4 mL de solvente (2 mL de cada fase) en cada tubo.
(a) Calcule el ancho de banda (expresado como σ para la banda) en mililitros y en tubos.
(b) Encuentre el ancho de banda en mililitros y en tubos si la misma distribución a contracorriente se realiza con 200 tubos, que contienen cada uno 1 mL de cada fase.
(c) ¿Qué puede concluirse acerca de la utilidad de usar un número mayor de transferencias con volúmenes más pequeños para efectuar una separación?

22-27. Deduzca una fórmula que dé el número de transferencias necesarias (n) en una extracción a contracorriente, de modo que la separación de los picos de A y de B sea de $2\sigma_A + 2\sigma_B$. Represente la fracción de cada soluto distribuido como p_A, q_A, p_B, q_B. Utilice la distribución gaussiana como una buena aproximación de la forma de cada banda.
(a) Calcule el valor de n si $p_A = 0.40$ y $p_B = 0.30$.
(b) Encuentre n si $p_A = 0.36$ y $p_B = 0.34$.

22-28. En una extracción a contracorriente, si los volúmenes de las fases móvil y estacionaria no son iguales, demuestre que

$$p = \frac{DV_m}{DV_m + V_s} \qquad q = \frac{V_s}{DV_m + V_s}$$

donde D es el coeficiente de distribución para el soluto entre las dos fases: $D = C_m/C_s$. (C es la concentración de soluto en cada fase.)

22-29. Una banda con ancho de 4.0 mL y volumen de retención de 49 mL se eluye de una columna cromatográfica. ¿Qué ancho se espera para una banda cuyo volumen de retención es de 127 mL? Suponga que el único ensanchamiento de banda ocurre en la columna misma.

22-30. Dos compuestos con coeficientes de reparto de 0.15 y 0.18 deben separarse con una columna en la que $V_m/V_s = 3.0$. Calcule el número de platos teóricos necesarios para tener resolución de 1.5.

22-31. El volumen de retención de un soluto es de 76.2 mL para una columna con $V_m = 16.6$ mL y $V_s = 12.7$ mL. Calcule el coeficiente de reparto y el factor de retención para este soluto.

22-32. Escriba la relación entre α, k_1 y k_2 para dos picos cromatográficos. Calcule el número de platos teóricos necesarios para obtener una resolución de 1.0 si
(a) $\alpha = 1.05$ y $k_2 = 5.00$
(b) $\alpha = 1.10$ y $k_2 = 5.00$
(c) $\alpha = 1.05$ y $k_2 = 10.00$
(d) ¿Cómo puede incrementarse N, α y k_2 en un experimento cromatográfico? En este problema, ¿qué tiene mayor efecto en la resolución, α o k_2?

23 Métodos Cromatográficos

La separación de compuestos con el propósito de identificar, cuantificar o purificar es uno de los aspectos desafiantes de la química analítica. En este capítulo se consideran los principales tipos de cromatografía, los cuales se encuentran entre los más poderosos métodos de separación.

23-1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

En la **cromatografía de gases**, un soluto gaseoso (o el vapor de un líquido volátil) es transportado por una fase móvil gaseosa. La fase estacionaria suele ser un líquido no volátil que recubre el interior de la columna o un soporte sólido de grano fino, como en la parte superior derecha de la Fig. 22-10. Esta forma más común de cromatografía de gases se llama *cromatografía de reparto gas-líquido*. En ocasiones, se utilizan como fase estacionaria partículas sólidas sobre las que el soluto puede adsorberse, como en la parte superior izquierda de la Fig. 22-10. En este caso, la técnica se denomina *cromatografía de adsorción gas-sólido*.[†]

Cromatografía de gases:

fase móvil: gas

fase estacionaria: usualmente un líquido no volátil que recubre un soporte sólido, pero algunas veces un sólido

soluto: gas o líquido volátil

En la Fig. 23-1 se presenta el esquema de un cromatógrafo de gases. Una muestra de líquido volátil se inyecta a través de un **septo** de goma (un disco delgado) en un puerto de inyección caliente, recubierto de vidrio o metal, donde se vaporiza

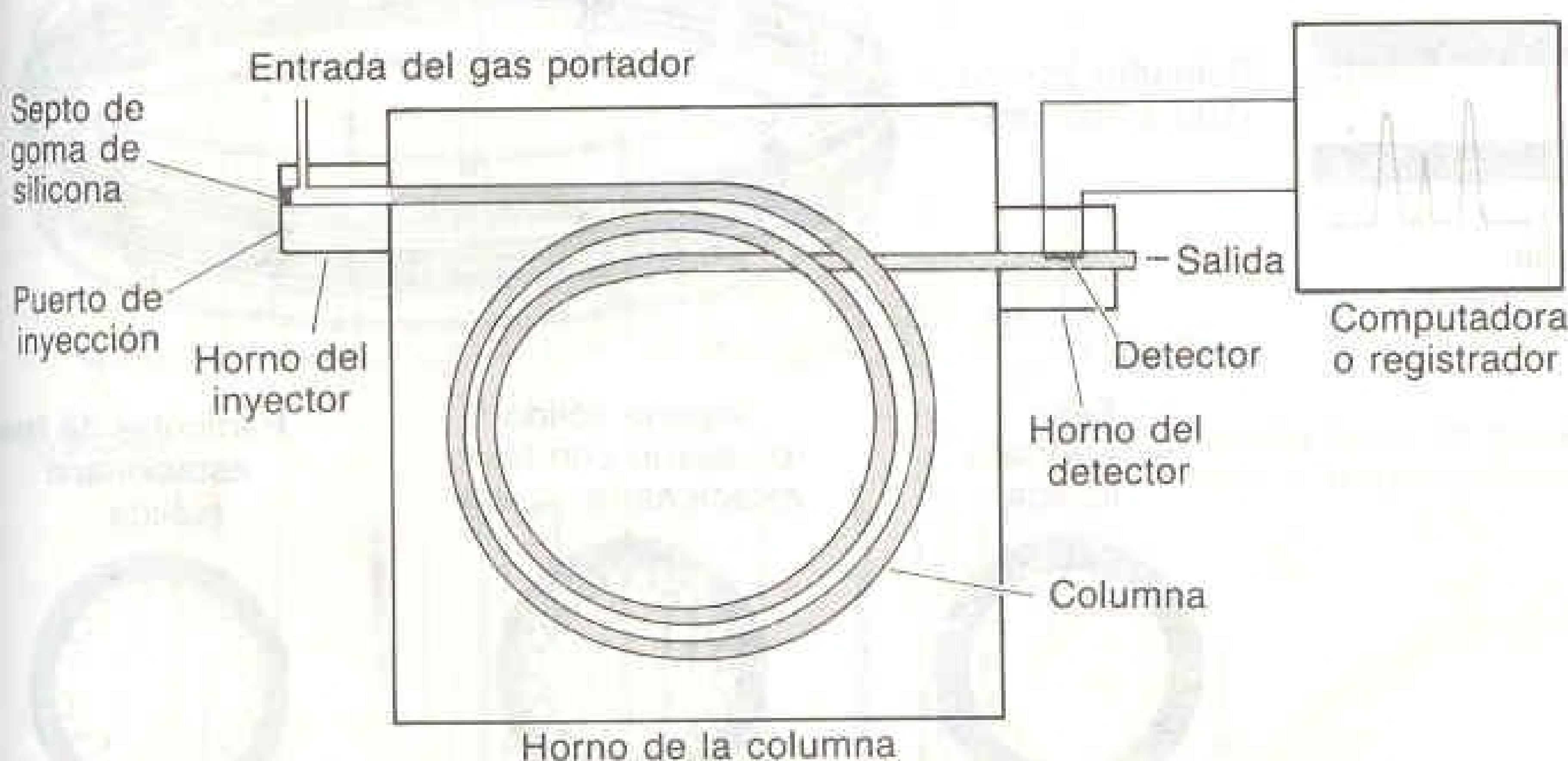


Figura 23-1
Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases.

[†] Experimentos para clase de ambos tipos han sido descritos por A. Wollrab [*J. Chem. Ed.*, **59**, 1042 (1982)] y C. E. Bricker, M. A. Taylor y K. E. Kolb [*J. Chem. Ed.*, **58**, 41 (1981).]

La elección del gas portador depende del detector y de la eficiencia y la rapidez deseadas de la separación.

la muestra. Las muestras gaseosas pueden inyectarse con una jeringa de cierre hermético o a través de una válvula de muestreo de gas. La muestra es arrastrada rápidamente hacia la columna por un gas portador inerte (que suele ser He, N_2 o H_2), que actúa como fase móvil. Después de pasar por la columna que contiene la fase estacionaria, los solutos separados fluyen por un detector, cuya respuesta se visualiza en un registrador o una computadora. No es necesario que la temperatura de la columna sea mayor que el punto de ebullición de todos los solutos. Sólo debe ser lo bastante elevada para que cada soluto tenga suficiente presión de vapor a fin de ser eluido en un tiempo razonable. El detector se mantiene a mayor temperatura que la columna, de modo que en ésta todos los solutos están en fase gaseosa.

Los solutos que salen del cromatógrafo de gases pueden colectarse para su identificación o enviarse directamente a un espectrómetro de infrarrojo o de masa para el análisis inmediato de cada pico cromatográfico. Para colectar cantidades de soluto del orden de los microlitros, en el puerto de salida del cromatógrafo se inserta un tubo de vidrio en U. El fondo de este tubo se enfría con hielo seco o nitrógeno líquido para condensar el soluto.

La Columna

Las **columnas empacadas** de acero inoxidable o vidrio tienen típicamente diámetro de 3 a 6 mm y 1 a 5 m de longitud. La columna se llena con un soporte sólido de grano fino recubierto de un líquido no volátil como fase estacionaria, aunque el sólido mismo puede ser la fase estacionaria. Para trabajos preparativos, el espesor de la fase estacionaria se incrementa para dar cabida a más muestra, y se prefieren las columnas de mayor diámetro.

Las **columnas tubulares abiertas** (Fig. 23-2) son mucho más estrechas y suelen ser mucho más largas que las columnas empacadas. Como se describe en la Secc. 22-3, el diseño tubular abierto proporciona mayor resolución, menor tiempo de análisis y mayor sensibilidad que las columnas empacadas, pero con él se maneja una cantidad de muestra considerablemente menor. El aumento en la resolución

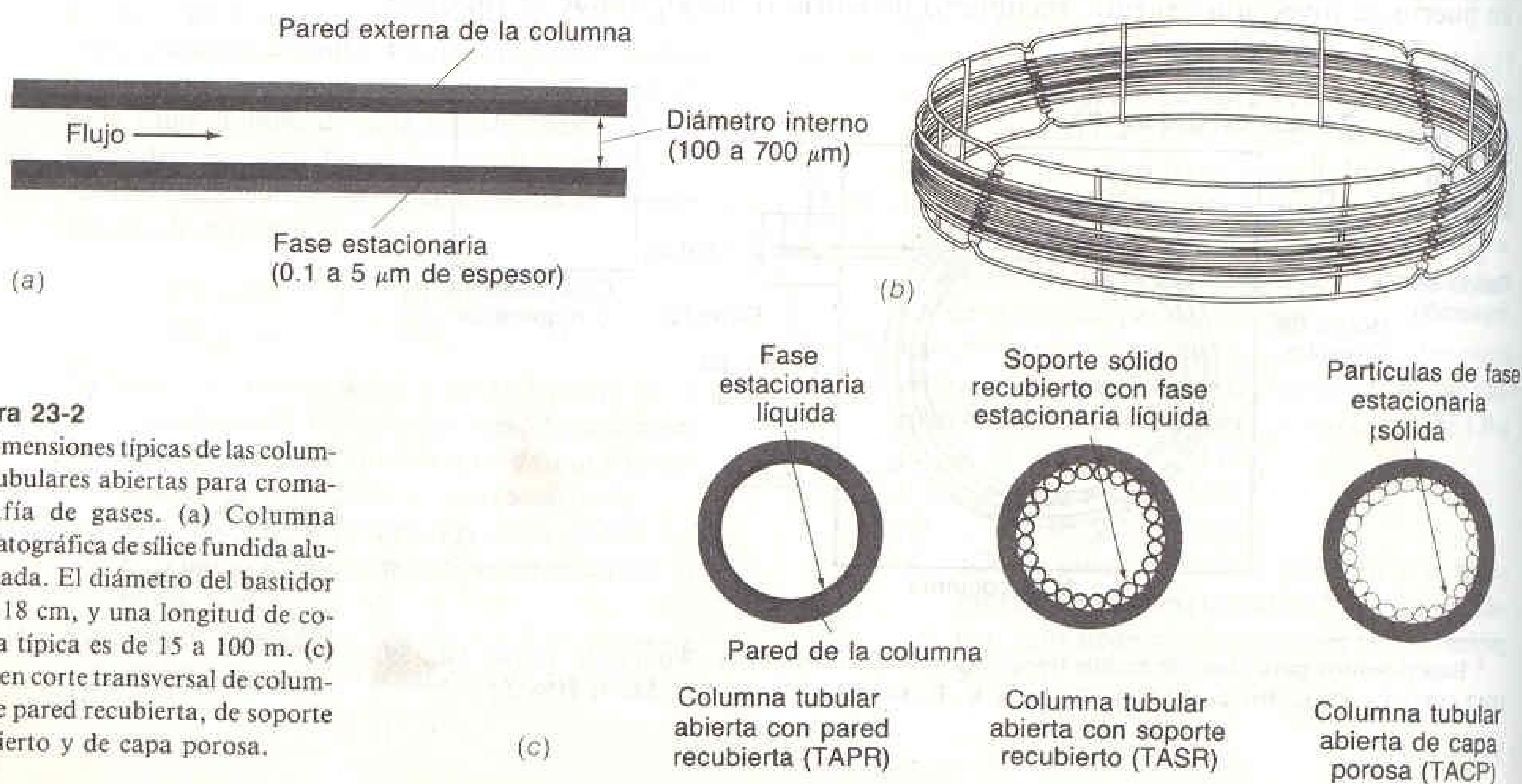


Figura 23-2
(a) Dimensiones típicas de las columnas tubulares abiertas para cromatografía de gases. (a) Columna cromatográfica de sílice fundida aluminizada. El diámetro del bastidor es de 18 cm, y una longitud de columna típica es de 15 a 100 m. (c) Vista en corte transversal de columnas de pared recubierta, de soporte recubierto y de capa porosa.

se debe a que la longitud de la columna es mayor, con lo que aumenta el número de platos teóricos por unidad de longitud. El decremento en el tiempo de análisis se debe a que la columna contiene mucho menos fase estacionaria que en el caso de una columna empacada, de modo que se retiene menos a los solutos. El menor volumen de fase estacionaria significa que a una columna tubular abierta puede aplicarse mucho menos muestra que a una columna empacada. La sensibilidad es una medida de la relación señal-ruido del detector para una concentración dada de analito en la solución inyectada. La sensibilidad que se obtiene con una columna tubular abierta es mayor que la propia de una columna empacada, debido a que (1) un gas óptimo para el funcionamiento del detector se agrega a la corriente de la muestra al entrar al detector; (2) los contaminantes provenientes del septo se reducen por purga continua del sistema de entrada; (3) se reduce el paso de fase estacionaria de la columna hacia el detector, porque hay menos fase estacionaria; y (4) las fluctuaciones en el flujo de gas portador, que inducen fluctuaciones en la respuesta del detector, son amortiguadas por la considerable longitud de la columna capilar.

Comparadas con las columnas empacadas, las columnas tubulares abiertas tienen

1. mayor resolución
2. menor tiempo de análisis
3. mayor sensibilidad
4. menor capacidad de muestra

La alta resolución y el corto tiempo de análisis pueden sacrificarse uno en aras del otro.

En la Fig. 23-3 se compara la separación de los aceites de un perfume en una columna empacada y en una columna tubular abierta. Obsérvese la diferencia en el ancho de los picos y en la cantidad de componentes separados.

En la Fig. 23-2c se muestran diseños comunes de columnas tubulares abiertas. La configuración de **pared recubierta** se caracteriza por una película delgada uniforme de fase líquida estacionaria en la pared interna de la columna. En el diseño con **soporte recubierto**, un soporte sólido como sílice o alúmina está unido a la pared interna de la columna, lo cual incrementa en gran medida el área superficial disponible. El soporte sólido se recubre a su vez de una fase líquida estacionaria. De manera alternativa, en el diseño de **capa porosa** la fase estacionaria activa está constituida por partículas sólidas unidas a la columna. Debido a su mayor área superficial, las columnas con soporte recubierto tienen mayor volumen de fase estacionaria que las columnas de pared recubierta. Este mayor volumen permite analizar muestras más grandes con las columnas de pared recubierta, que por tanto son más adecuadas para análisis de trazas (en el cual el analito deseado está presente

Columna tubular abierta de pared recubierta (TAPR): la fase estacionaria líquida recubre la pared interna de la columna.

Columna tubular abierta de soporte recubierto (TASR): la fase estacionaria líquida recubre el soporte sólido unido a la pared interna de la columna.

Columna tubular abierta de capa porosa (TACP): la fase estacionaria sólida recubre la pared interna de la columna.

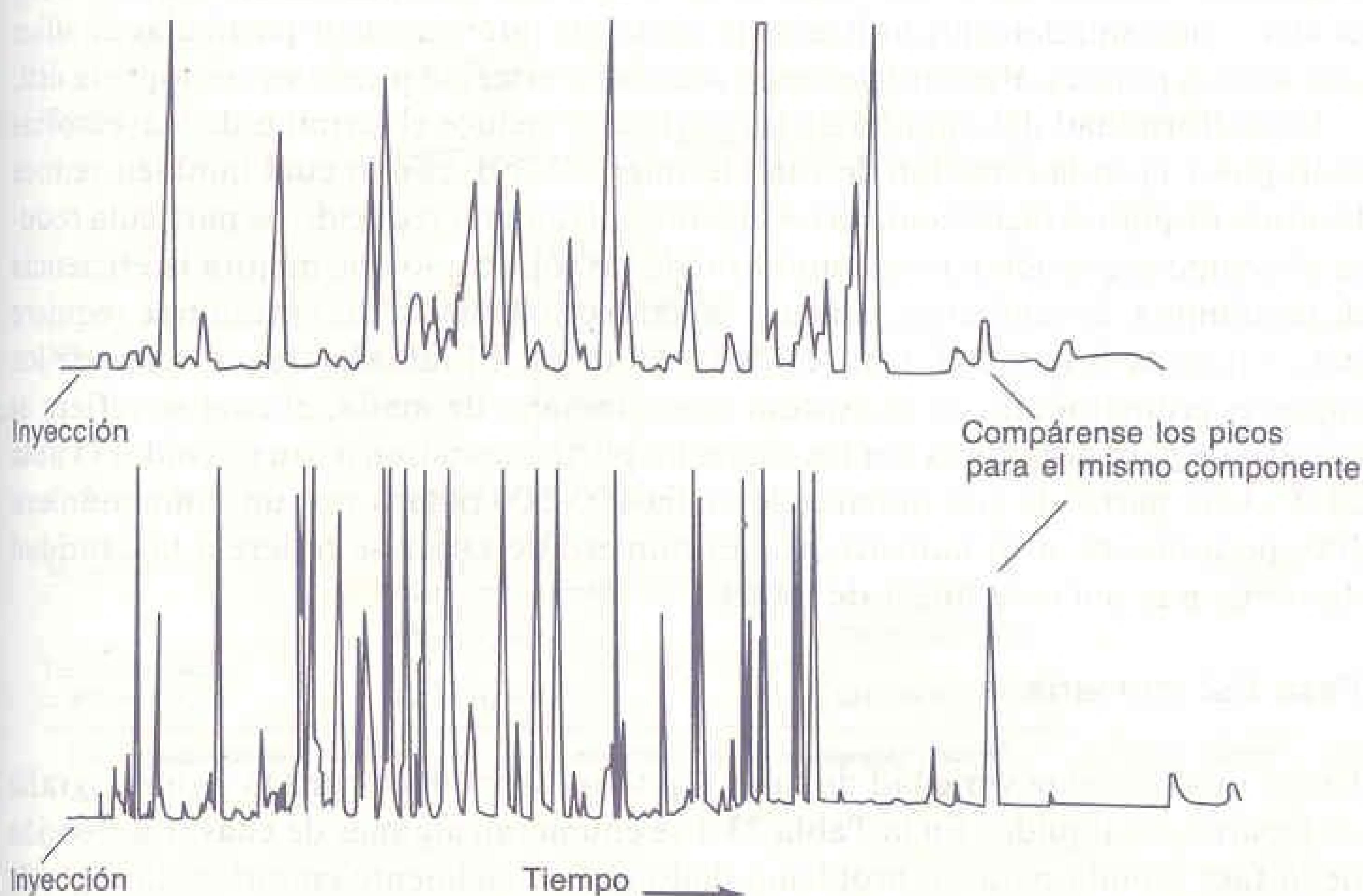


Figura 23-3
Separación por cromatografía de gases de los aceites de un perfume en una columna empacada de 1.5 m de largo × 2 mm de diámetro (trazo superior) y una columna tubular abierta de 30 m de longitud × 0.25 mm de diámetro (trazo inferior), ambas con Carbowax 20 M (Tabla 23-1) como fase estacionaria. Los picos más largos de ambos cromatogramas se han recortado, de modo que puedan apreciarse los más pequeños. Al final de cada trazo se sombrea el pico de un componente que se eluye hacia el final de la cromatografía, para poner de relieve la diferencia de agudeza de los picos. [Tomado de R. R. Freeman, comp., *High Resolution Gas Chromatography* (Palo Alto, Calif.: Hewlett Packard Co., 1981).]

en muy bajas concentraciones en la muestra). El mayor volumen de fase estacionaria da a las columnas con soporte recubierto mayor factor de retención (ecuación 22-30), lo cual mejora la resolución de solutos escasamente retenidos al principio del cromatograma. Muchas fases estacionarias líquidas se adhieren más a las columnas con soporte recubierto, de modo que hay menos flujo en el detector y menor nivel de ruido. En general, el rendimiento de las columnas con soporte recubierto es intermedio entre el de las columnas de pared recubierta y las columnas empacadas.

Las columnas tubulares abiertas suelen fabricarse de sílice (SiO_2) fundida. Este material tiene menos de 1 ppm de impurezas metálicas que podrían inducir la formación de sitios activos, con la consecuente aparición de *colas* de solutos (Fig. 22-17), y reducir la resolución. En contraste, el vidrio contiene una proporción de sitios activos mayor en varios órdenes de magnitud, y en consecuencia menor resolución. Comparada con el vidrio, la sílice fundida también tiene una concentración inherentemente menor de grupos silanol (Si—O—H) superficiales que se unen a los solutos y provocan la formación de colas. La sílice fundida tiene mayor resistencia mecánica que el vidrio; además, el exterior de las columnas de sílice fundida se recubre con poliimida (un plástico que soporta 350°C) o aluminio para incrementar esa resistencia y prevenir el debilitamiento inducido por el vapor de agua atmosférico. A medida que la columna de sílice fundida se desgasta y la fase estacionaria retrocede, quedan expuestos cada vez más grupos silanol y aumenta la formación de colas. La exposición de la columna a oxígeno a altas temperaturas también provoca degradación y formación de colas.

Soporte Sólido

Las columnas empacadas contienen un líquido no volátil depositado en partículas finas de un soporte sólido "inerte". El soporte debe ser de un material resistente en partículas pequeñas de forma constante, con gran área superficial. La mayoría de los soportes son de diatomita (tierra de diatomeas), consistente en los esqueletos de sílice de las algas microscópicas denominadas diatomeas. Idealmente, el soporte no debe interactuar con los solutos, pero ningún soporte es del todo inerte. La *silanización* con hexametildisilazina (pág. 632) o diclorodimetilsilano ($(CH_3)_2SiCl_2$) es una forma ampliamente utilizada de reducir la interacción de partículas de sílice con solutos polares. Para solutos muy reactivos, el teflón puede ser un soporte útil.

La uniformidad del tamaño de las partículas reduce el término de trayectorias múltiples (A) en la ecuación de van Deemter (22-39), con lo cual también reduce la altura de plato e incrementa la resolución. El tamaño reducido de partícula reduce el tiempo requerido para el equilibrio de los solutos, lo que mejora la eficiencia de la columna. Sin embargo, a menor tamaño de partícula, más presión se requiere para forzar la fase móvil a través de la columna. El tamaño de partícula de los soportes cromatográficos se expresa como **tamaño de malla**, el cual se refiere al tamaño de poro de tamices por los cuales las partículas pasan o son retenidas (Tabla 24-2). Una partícula con tamaño de malla 100/200 pasará por un tamiz número 100, pero no por otro número 200. El número de tamiz se refiere a la cantidad de poros por pulgada lineal de malla.

El teflón es un polímero cuya estructura es —CF_2—CF_2—CF_2—CF_2—. Es uno de los materiales más inertes que se conocen.

Fase Estacionaria

Existe una increíble variedad de fases líquidas disponibles para la cromatografía de reparto gas-líquido. En la Tabla 23-1 se enumeran algunas de ellas. La elección de la fase líquida para un problema dado es esencialmente empírica; la regla de

Tabla 23-1
Algunas fases líquidas comunes utilizadas en cromatografía de gases

Fase líquida	Estructura	Clase de solutos retenidos más fuertemente	Temperatura máxima (°C)
Escualeno	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_4-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)_2$	I	100
SE-30	$-[Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O]_n-$ (Los polímeros con la estructura $-SiR_2-O-SiR_2-O-$ se denominan siliconas o silicones.)	I	350
Apiezon	(Hidrocarburos mezclados)	I	275–300 (dependiendo del tipo de Apiezon)
Tetracloroftalato de dibutilo	$C_6Cl_4(CO_2(CH_2)_3CH_3)_2$	II	150
Dinonilftalato	$C_6H_4(CO_2(CH_2)_8CH_3)_2$	II	175
QF-1	$(CH_3)_3Si-[O-Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)]-[O-Si(CH_3)_2]-O-Si(CH_3)_3$	II	250
OV-17	Metilfenilsilicona	II	300
DEGS	$-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-O]_n-$	II	190
Tetracianoetil-pentaeritritol	$N\equiv C-C_2H_4-O-CH_2-C(CH_2-O-C_2H_4-C\equiv N)_2-CH_2-O-C_2H_4-C\equiv N$	III	180
Zonyl E-7	$C_6H_2(C(=O)-O-CH_2-[CF_2]_n-H)_4$	III	200
XE-60	$(CH_3)_3Si-O-[Si(CH_3)(CH_2CH_2C\equiv N)-O]_n-Si(CH_3)_3$	III	275
Carbowax 20M	$HO-[CH_2-CH_2-O]_n-H$	IV	250
Versamid 900	$HO-[C(=O)-R-C(=O)-NH-R'-NH]_n-H$	IV	275
Tetrahidroxietil-etilendiamina	$(HO-CH_2-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2$	IV	150

Fuente: Adaptado de H. M. McNair y E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, Calif.: Varian Instrument Division, 1968).

Tabla 23-2
Clases de solutos para la Tabla 23-1

I: Baja polaridad	II: Polaridad intermedia
Hidrocarburos saturados	Éteres
Hidrocarburos olefínicos	Cetonas
Hidrocarburos aromáticos	Aldehídos
Haluros de alquilo	Ésteres
Mercaptanos	Aminas terciarias
Sulfuros	Compuestos nitro (sin átomos de H en α)
CS_2	Nitrilos (sin átomos de H en α)
III: Polares	**IV: Muy polares**
Alcoholes	Polihidroxialcoholes
Ácidos carboxílicos	Aminoalcoholes
Fenoles	Hidroxiácidos
Aminas primarias y secundarias	Ácidos polipróticos
Oximas	Polifenoles
Compuestos nitro (con átomos de H en α)	
Nitrilos (con átomos de H en α)	

Fuente: Adaptado de H. M. McNair y E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, Calif.: Varian Instruments Division, 1968).

Cada fase estacionaria retiene mejor los solutos de su misma clase.

que "los semejantes se disuelven mutuamente" es muy útil. En la Tabla 23-2 se presentan clases de solutos que son retenidas más fuertemente por cada fase líquida. En general, una variedad de fases líquidas puede ser apropiada para resolver un problema dado de separación.[†]

Por ejemplo, las Tablas 23-1 y 23-2 revelan que la goma de silicona SE-30 es una fase líquida apropiada para separar una mezcla de olefinas. Esas tablas permiten predecir el orden de elución en la separación de compuestos de diferentes clases cuyos puntos de ebullición son similares. Supóngase, por ejemplo, que se desea separar el 1-propanol (p.eb. 97°C) del 2-cloropentano (p.eb. 97°C). El propanol es un compuesto polar de la clase III, mientras que el 2-cloropentano es un compuesto relativamente no polar de la clase I. Si se usa la fase estacionaria polar Zonyl E-7, el propanol tendrá un tiempo de retención más largo que el 2-cloropentano. Si se usa la fase líquida no polar SE-30, el propanol se eluirá antes que el 2-cloropentano.

Incrementar el porcentaje de fase estacionaria conduce a:

1. mayor capacidad para el soluto
2. tiempo de retención más largo
3. aumento en la A.E.P.T.

La cantidad de fase líquida utilizada se expresa como porcentaje en peso del soporte líquido. Las cargas más comunes están en el intervalo de 2 a 10%. Por encima del 30%, la eficiencia de la columna disminuye, debido a que se forman lagunas de fase líquida. Abajo del 1%, la superficie del soporte puede no ser cubierta por completo. En general, un gran porcentaje de fase líquida conduce a una mayor capacidad para el soluto, tiempos de retención mayores, y mayor separación entre picos. Un porcentaje más bajo da por resultado análisis más rápidos y valores más pequeños de A.E.P.T. Se utilizan cargas grandes para trabajos preparativos.

En las columnas tubulares abiertas se utilizan fases líquidas similares a las de la Tabla 23-1, con modificaciones que minimizan la descarga de fase líquida de la columna. Puede haber unión química covalente de la fase líquida a la fase sólida,

[†] Una base más cuantitativa para elegir una fase estacionaria es el número de McReynolds. Véase W. O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 685 (1970).

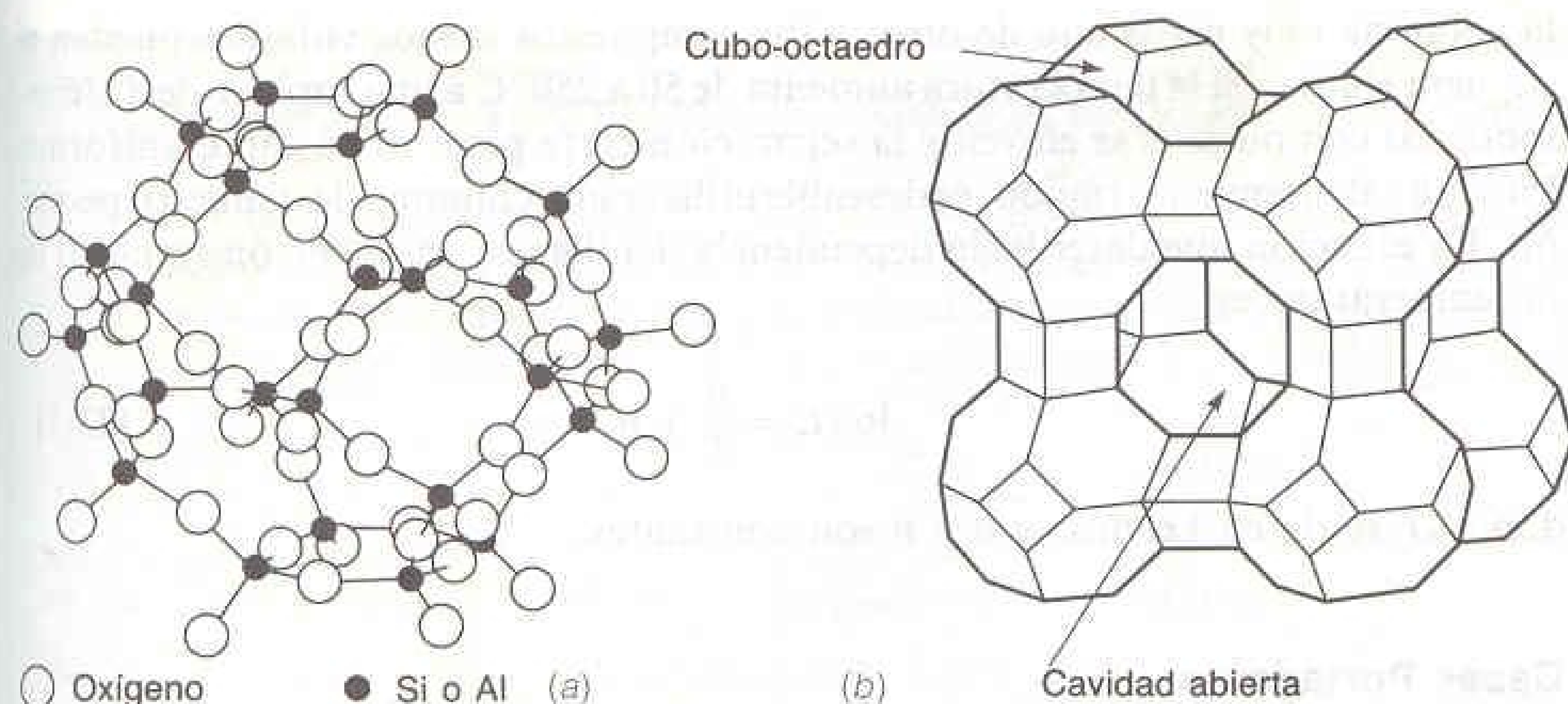


Figura 23-4
Estructura de tamices moleculares. (a) Esqueleto de aminosilicato de un cubo-octaedro de una clase de mineral llamada *zeolitas.* (b) Interconexión de ocho cubos-octaedros para producir una cavidad dentro de la cual pueden penetrar moléculas pequeñas. La zeolita sintética $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ tiene esta estructura.

en cuyo caso se dice que el líquido está *ligado.* Las reacciones de radicales libres pueden propiciar la formación de enlaces covalentes cruzados entre moléculas largas de la fase líquida. Tanto el enlace simple como la formación de enlaces cruzados reducen la tendencia de la fase estacionaria a salir de la columna por evaporación a temperatura elevada.

En el Recuadro 23-1 se presenta un ejemplo de fase ligada ópticamente activa utilizada para separar isómeros ópticos.

Tanto en las columnas empacadas como en las columnas tubulares abiertas se emplean varias fases estacionarias sólidas. La alúmina (Al_2O_3) es un material común que puede separar hidrocarburos en cromatografía de reparto gas-sólido. Los **tamices moleculares** (Fig. 23-4) son una notable fase sólida ampliamente usada en cromatografía. Son materiales inorgánicos o polímeros orgánicos con grandes cavidades en las cuales pueden entrar moléculas pequeñas, que son parcialmente retenidas. Es posible separar entre sí moléculas pequeñas como H_2, O_2, N_2, CO_2 y CH_4. También pueden secarse gases haciéndolos pasar por trampas que contienen tamices moleculares, porque éstos retienen fuertemente el agua. Los tamices inorgánicos pueden regenerarse (secarse) calentándolos a 300°C en el vacío o bajo un chorro de N_2.

Incrementar la temperatura de la columna

1. reduce el tiempo de retención
2. reduce la resolución
3. agudiza los picos

Programación de temperatura

Incrementar la temperatura de una columna reduce el tiempo de retención y la resolución. Cuando se separa una mezcla de compuestos con amplio intervalo de puntos de ebullición o polaridades, es muy útil poder modificar la temperatura de la columna *durante* la separación. En la Fig. 23-5 se presenta un ejemplo. A una temperatura constante de 150°C, los compuestos más volátiles emergen de

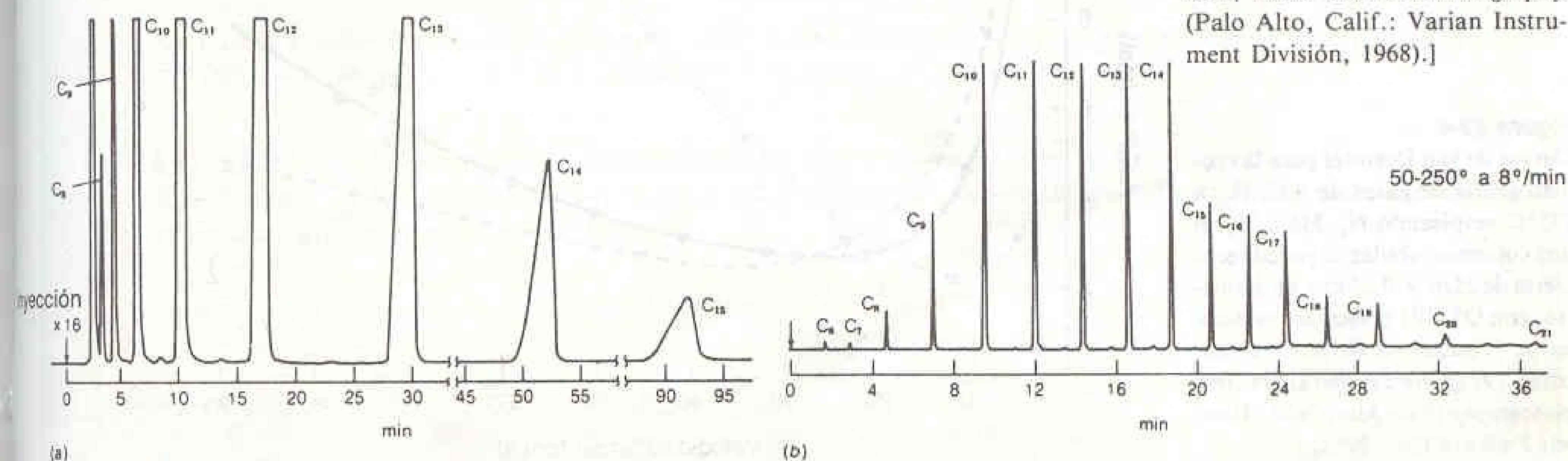


Figura 23-5
Comparación de (a) cromatografía isotérmica y (b) cromatografía de temperatura programada. Cada muestra que contiene alcanos lineales se inyecta en una columna de 6 m × 1.6 mm que contiene 3% de Apiezon L (fase líquida) en un soporte sólido VarAport de malla 100/120 con gasto de He de 10 mL/min. [H. M. McNair y E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, Calif.: Varian Instrument División, 1968).]

la columna muy cerca uno de otro, y los compuestos menos volátiles pueden ni siquiera eluirse. Si la temperatura aumenta de 50 a 250°C a una rapidez de 8°/min, todos los compuestos se eluyen y la separación entre picos es bastante uniforme. Para un calentamiento rápido, es deseable utilizar una columna de diámetro pequeño. La ecuación que describe la dependencia del tiempo de retención respecto de la temperatura es

Si se conoce el tiempo de retención de un compuesto a dos temperaturas, la ecuación 23-1 permite predecir el tiempo de retención a una tercera temperatura.

$$\log t'_r = \frac{a}{T} + b \tag{23-1}$$

donde T se da en kelvins, y a y b son constantes.

Gases Portadores

La elección de la fase móvil en cromatografía de gases influye en el funcionamiento de la columna y el detector. En la Fig. 23-6 se muestran curvas de van Deemter representativas para H_2, He y N_2, los tres gases portadores más comunes. Los tres producen una altura de plato óptima similar (0.3 mm), pero gastos significativamente distintos. El N_2 requiere un gasto relativamente bajo para el funcionamiento óptimo, mientras que He y H_2 pueden usarse a un gasto mayor. Además, el rendimiento del H_2 no se degrada demasiado a valores de gasto mayores que el óptimo. Esto significa que el H_2 puede proporcionar una resolución similar a la de los otros gases, pero a un gasto mucho mayor.

El motivo por el cual H_2 y He dan una buena resolución a gastos elevados es que los gases del soluto se difunden más rápido a través de H_2 y He que de N_2. En la Fig. 22-14 se muestra que el decremento en la resolución (aumento en la A.E.P.T.) ocurre a valores elevados de gasto debido a la rapidez del término de equilibrio, Cv, en la ecuación de van Deemter (22-39). Cuanto más rápido se equilibre un soluto entre las fases móvil y estacionaria, tanto menor será el término Cv. Una rápida difusión de los solutos en H_2 y He favorece un rápido equilibrio entre las fases móvil y estacionaria, lo cual reduce la altura de plato. Si el portador se desplaza con rapidez, la misma resolución puede obtenerse con N_2.

H_2 y He producen una resolución óptima a mayores gastos que N_2.

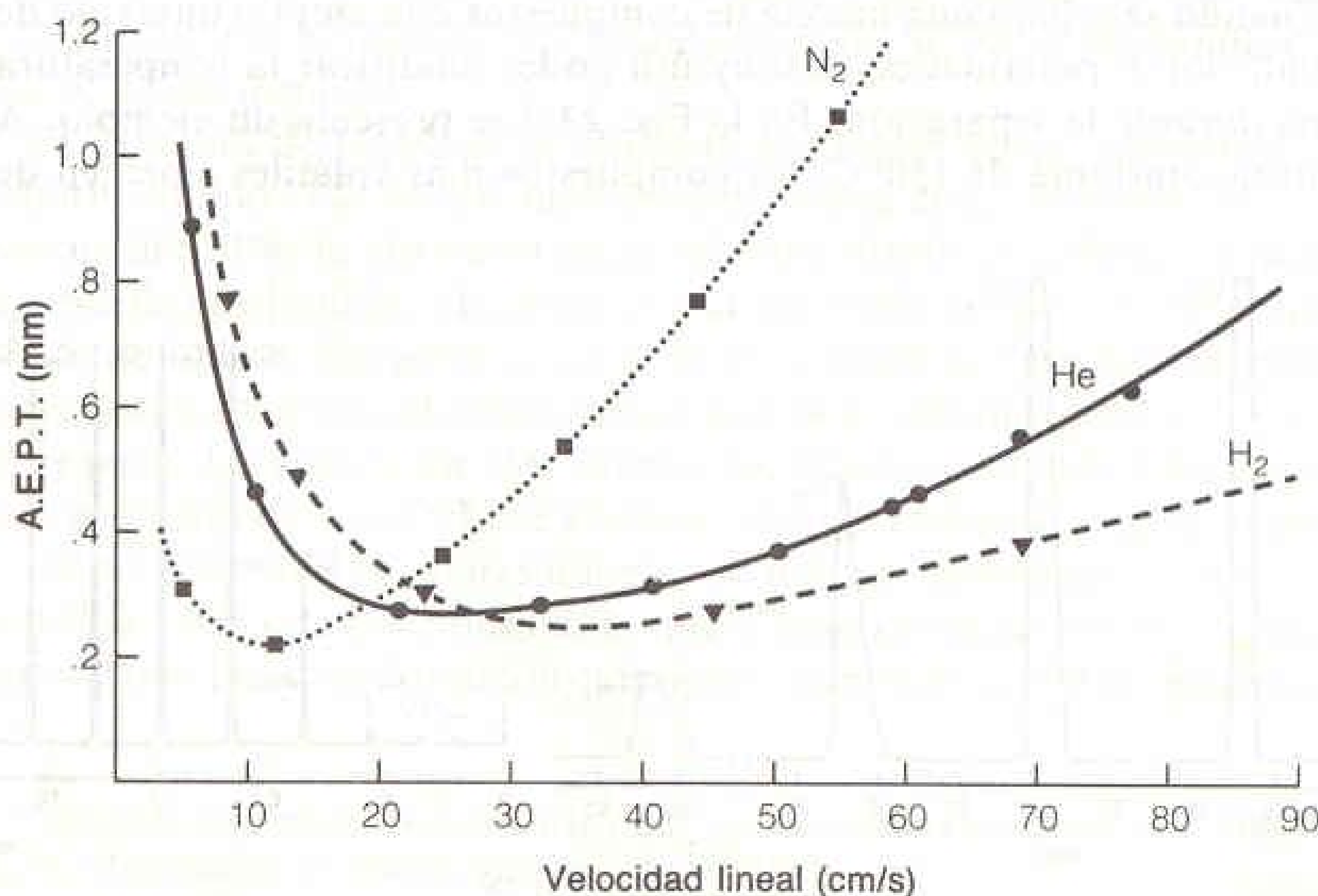
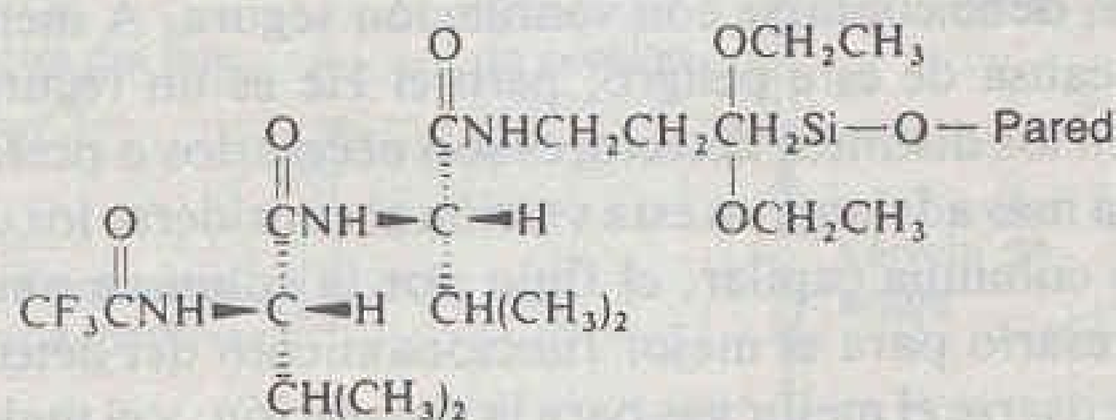


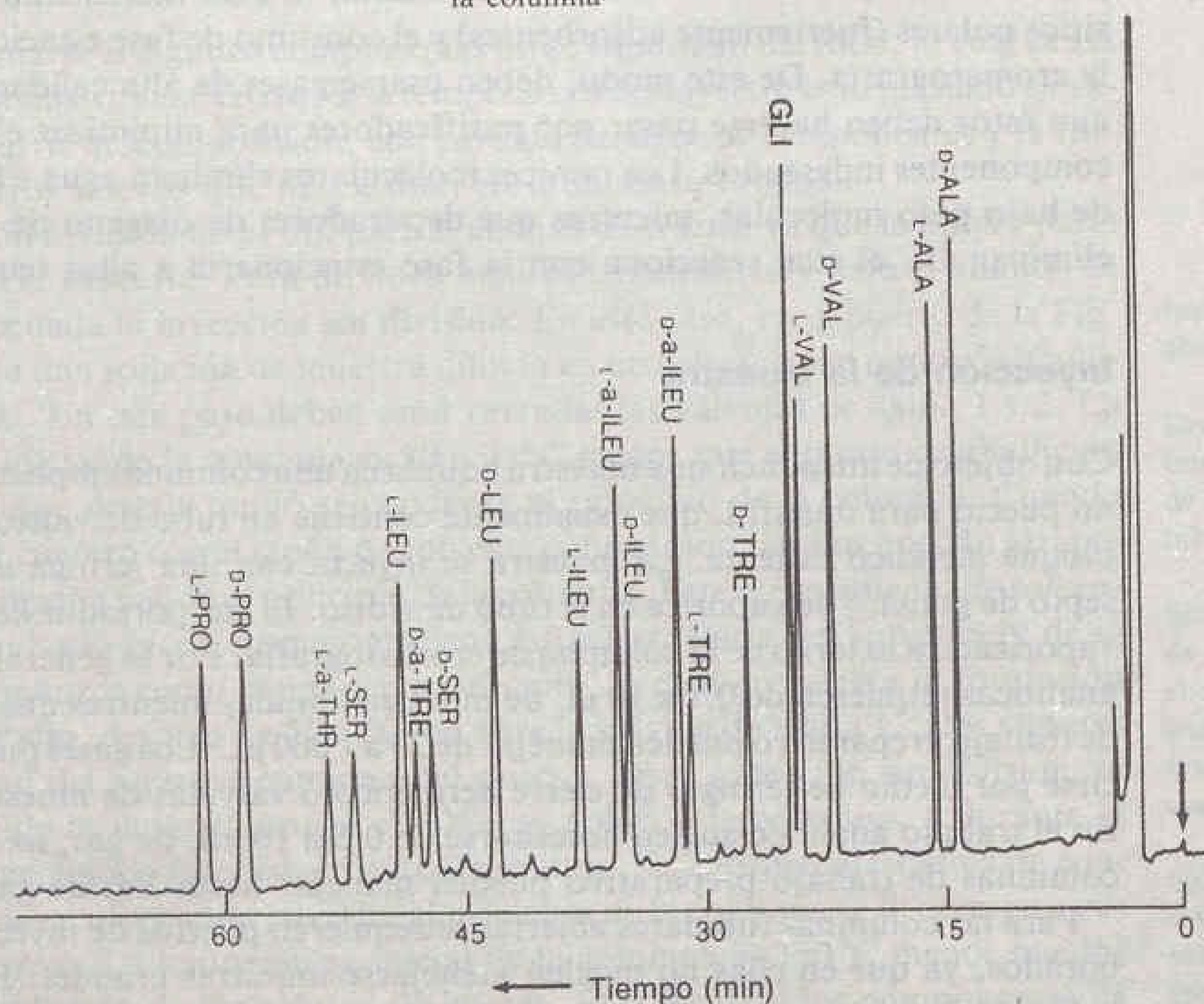
Figura 23-6
Curvas de van Deemter para la cromatografía de gases de n-$C_{17}H_{36}$ a 175°C empleando N_2, He o H_2 en una columna tubular de pared recubierta de 25 m × 0.25 mm de diámetro, con OV-101 como fase estacionaria. [Tomado de R. R. Freeman, comp., *High Resolution Gas Chromatography* (Palo Alto, Calif.: Hewlett Packard Co., 1981).]

Recuadro 23-1 SEPARACIÓN DE ISÓMEROS ÓPTICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de líquidos o de gases con una fase estacionaria ópticamente activa constituye un poderoso medio para separar isómeros que son imágenes en el espejo entre sí (*enantiómeros*). En el cromatograma que se ilustra, los enantiómeros D y L de aminoácidos se separan entre sí en una columna tubular abierta a la cual se une covalentemente una fase con actividad óptica que contiene l-valina:



Fase líquida, que contiene l-valina unida covalentemente a la pared de la columna



Separación de enantiómeros de aminoácidos a 110°C en una columna de 39 m × 0.30 mm (diámetro interno) con N = 100 000 platos. [W. A. Koenig y G. J. Nicholson, *Anal. Chem.*, 47, 951 (1975).]

Los aminoácidos no son lo suficientemente volátiles para poder someterlos a cromatografía en forma directa. Por ello se preparan los ésteres *N*-trifluoroacetil-isopropílicos, más volátiles. El uso de derivados volátiles es muy común en cromatografía de gases.

Cuando se busca eficiencia de la columna y rapidez de análisis, el H_2 es una buena elección como gas portador. En operaciones con temperatura programada, la viscosidad (resistencia al flujo) del gas aumenta con la temperatura. Si la columna se opera a presión constante, el gasto disminuye al aumentar la temperatura. Por tanto, otra ventaja del H_2 es que la resolución no cambia mucho al disminuir el gasto, siempre que todo el proceso cromatográfico se realice en la región plana inferior de la curva de la Fig. 23-6. Dado que el H_2 forma mezclas explosivas con el aire, debe contarse con ventilación segura. A menudo se utiliza He en lugar de H_2 a causa de este peligro, pero el He es un recurso no renovable.

Para los distintos detectores son necesarios o preferibles diferentes gases (como se verá más adelante en esta sección al considerar los detectores). En la cromatografía de columna capilar, el flujo por la columna puede ser mucho más lento que el necesario para el mejor funcionamiento del detector. Por ello, en la columna puede usarse el mejor gas para la separación, y el mejor gas para el funcionamiento del detector puede agregarse al flujo entre la columna y el detector.

El gas que se agrega a la corriente después de la columna se denomina *gas de complemento*.

La presencia de impurezas en el gas portador lentamente degrada la columna por reacción química con la fase estacionaria, lo cual incrementa el número de sitios polares (fuertemente adsorbentes) y el consumo de fase estacionaria durante la cromatografía. De este modo, deben usarse gases de alta calidad, y a menudo aun éstos deben hacerse pasar por purificadores para minimizar el contenido de componentes indeseados. Los tamices moleculares eliminan agua e hidrocarburos de bajo peso molecular, mientras que depuradores de oxígeno de diversos tipos eliminan O_2, el cual reacciona con la fase estacionaria a altas temperaturas.

Inyección de la Muestra

Con objeto de introducir una muestra líquida en una columna empacada se requiere un puerto para muestra, que usualmente contiene un tubo de vidrio dentro de un bloque metálico caliente. La muestra se inyecta con una jeringa a través de un septo de goma, y se vaporiza en el tubo de vidrio. El gas portador lleva la muestra vaporizada a lo largo de la columna de cromatografía. Por lo general las columnas analíticas requieren de 0.1 a 10 μL de muestra líquida, mientras que las columnas de trabajo preparativo pueden manejar de 20 a 1 000 μL. Los gases pueden introducirse por medio de jeringas de cierre hermético o válvulas de muestreo de gases. En el trabajo analítico suelen necesitarse de 0.5 a 10 mL de gas, mientras que las columnas de trabajo preparativo pueden manejar hasta 1 L de gas.

Para las columnas tubulares abiertas se requieren puertos de inyección más elaborados, ya que en ellas no pueden manejarse muestras grandes. El inyector de la Fig. 23-7 contiene un recubrimiento de vidrio y lana de vidrio, los cuales se contaminan lentamente con muestras no volátiles y descompuestas. Estas partes deben sustituirse con regularidad.

La **inyección dividida** es una forma de reducir el volumen de muestra para las columnas tubulares abiertas. Sólo 0.1 a 10% del volumen de 0.1 a 2 μL de muestra inyectado llega a la columna; el resto se elimina. En la Fig. 23-7, la muestra se inyecta a través del septo en la zona de vaporización de la muestra. La válvula de aguja 1 se cierra. El gas portador procedente del controlador de flujo trasporta la muestra a través de lana de vidrio silanizada, donde ocurren la vaporización y el mezclado completos. En el punto de división parte de la muestra entra a la columna de cromatografía y el resto pasa por la válvula de aguja 2 hacia una salida de desechos. La fracción que se descarta de la muestra es controlada por el regulador de presión conectado a la válvula de aguja 2. Durante la inyección, la muestra

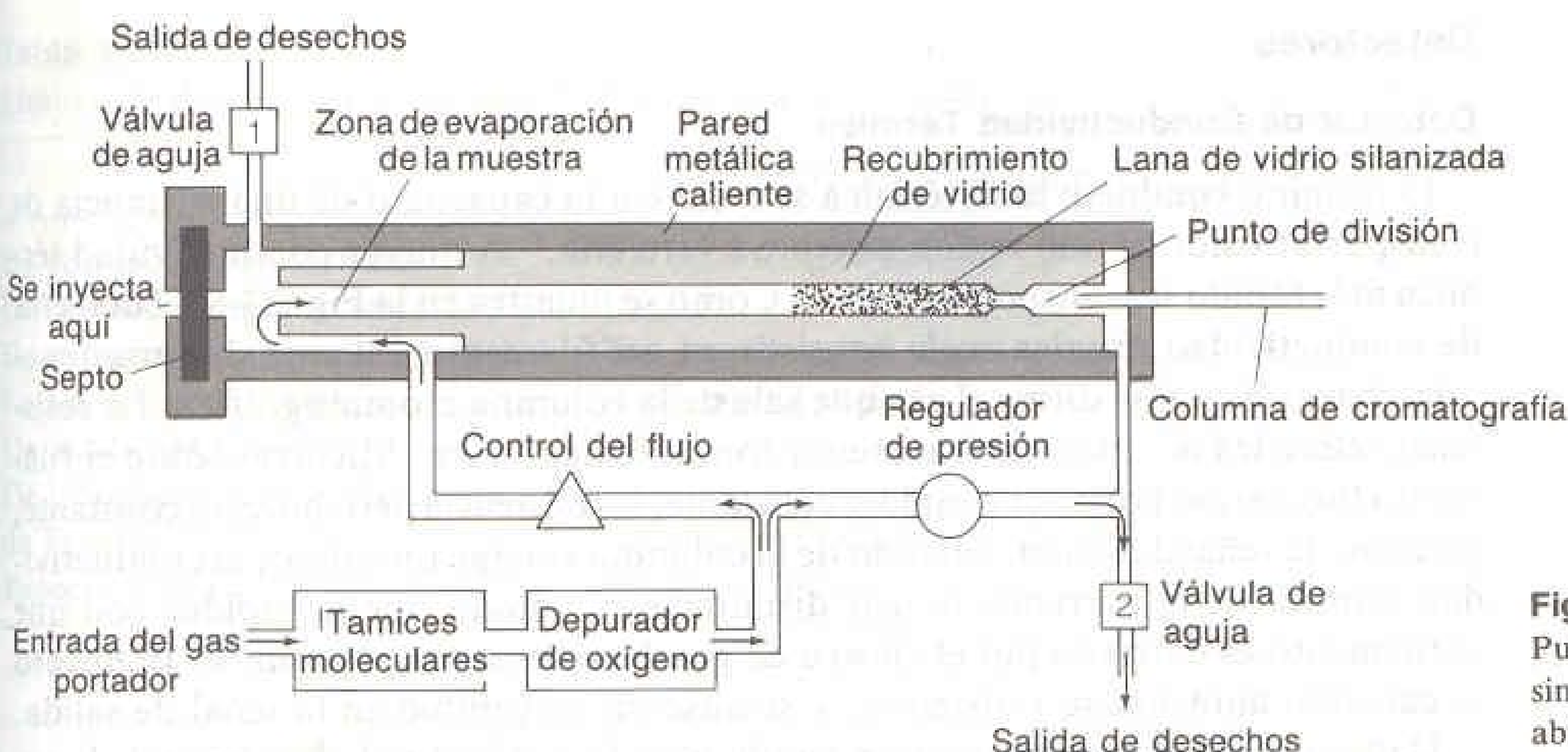


Figura 23-7
Puerto para la inyección dividida o sin división en una columna tubular abierta.

puede fraccionarse si algunos componentes no se vaporizan del todo, lo cual causa errores en el análisis cuantitativo. Si la temperatura del inyector es demasiado elevada, puede ocurrir descomposición, con pérdida de algunos componentes y la formación de otros nuevos que no existían en la muestra original.

La inyección dividida no es útil para el análisis de trazas, ya que la mayor parte de la muestra se descarta. Para un buen análisis cuantitativo y para el análisis de trazas, es adecuada la **inyección sin división.** En este caso, en el puerto de la Fig. 23-7 se inyecta una solución de muestra diluida en un solvente con punto de ebullición más bajo. En este paso deben estar cerradas las válvulas de aguja 1 y 2. La temperatura inicial de la columna es 20 a 25°C menor que el punto de ebullición del solvente, que de este modo se condensa al principio de la columna. Cuando el soluto se encuentra con el tapón de solvente condensado, ambos quedan atrapados en una pequeña banda al principio de la columna. Este *atrapamiento de solvente* da por resultado picos cromatográficos estrechos. Parte del solvente (y de la muestra) permanece como vapor cerca del septo, lo cual propiciará la formación de colas. Por ello, después de 20 a 60 s se abre la válvula de aguja 1, y los vapores en la vecindad del septo se eliminan del puerto. En la inyección sin división, la mayor parte de la muestra (quizá el 80%) se aplica a la columna, y durante la inyección ocurre poco fraccionamiento de solutos. Una forma alternativa de condensar solutos en una banda estrecha al principio de la columna se denomina *atrapamiento en frío*. La temperatura inicial de la columna es 150°C menor que los puntos de ebullición de los solutos de interés. El solvente y los componentes de bajo punto de ebullición se eluyen con rapidez, pero los solutos de alto punto de ebullición permanecen en una banda estrecha. Al calentar la columna ocurre la cromatografía de los solutos con punto de ebullición elevado.

Inyección en columnas tubulares abiertas:

Dividida: forma ordinaria de introducir un pequeño volumen de muestra en una columna tubular abierta

Sin división: lo mejor para trazas de solutos de alto punto de ebullición en solventes con bajo punto de ebullición. Mejor que la inyección dividida para análisis cuantitativo

Sobre la columna: lo mejor para solutos térmicamente inestables y solventes de alto punto de ebullición

Se utiliza **inyección sobre la columna** en el caso de muestras que podrían descomponerse al ser calentadas por encima de su punto de ebullición al inyectarlas. La solución de la muestra se inserta directamente al principio de la columna de cromatografía, sin pasar por un inyector caliente. La temperatura inicial de la columna es cercana al punto de ebullición del solvente (el cual debe ser bajo). De este modo, el solvente se condensa y atrapa solutos en una zona estrecha. La cromatografía ocurre al elevarse la temperatura de la columna. En este procedimiento, las muestras se someten a las temperaturas más bajas posibles, y la pérdida de cualquier soluto es pequeña.

Detectores

Detector de Conductividad Térmica

El término **conductividad térmica** se refiere a la capacidad de una sustancia de transportar calor de una región caliente a otra fría.† A mayor conductividad térmica más rápido se transporta el calor. Como se muestra en la Fig. 23-8, el **detector de conductividad térmica** suele consistir en un filamento caliente de tungstenorenio hacia el cual se dirige el gas que sale de la columna cromatográfica. La resistencia eléctrica del filamento aumenta con su temperatura. Mientras sobre el filamento fluya el gas portador a rapidez constante, la resistencia permanecerá constante, así como la señal de salida. Cuando de la columna emerge un soluto, la conductividad térmica de la corriente de gas disminuye, de modo que la rapidez con que el filamento es enfriado por el chorro de gas decrece en proporción. El filamento se calienta, aumenta su resistencia, y se observa un cambio en la señal de salida.

Dado que el detector responde a *cambios* en la conductividad térmica de la corriente de gas, es deseable que las conductividades de soluto y gas portador sean tan diferentes como sea posible. En la Tabla 23-3 se observa que H_2 y He tienen la mayor conductividad térmica, la cual suele disminuir al aumentar el peso molecular. Así, ambos gases suelen ser los portadores preferidos cuando se utiliza un detector de conductividad térmica.

Detector de conductividad térmica:

1. Responde linealmente en cuatro órdenes de magnitud de concentración del soluto.
2. H_2 y He producen la mayor sensibilidad.
3. Para incrementar la sensibilidad:
(a) Se eleva la corriente del filamento (pero sin exceder el máximo).
(b) Se reduce el gasto en el detector.
(c) Se reduce la temperatura en el cuerpo del detector (pero los solutos deben permanecer en la fase gaseosa).

Es práctica común dividir el gas portador en dos chorros, uno de los cuales se envía a la columna y el otro a un filamento de referencia. La resistencia del filamento de trabajo se mide respecto a la del filamento de referencia. La sensibilidad aumenta de manera aproximadamente proporcional con el cuadrado de la corriente del filamento. Sin embargo, no debe excederse la máxima corriente recomendada por el fabricante, para evitar quemar el filamento. Éste nunca debe dejarse encendido sin que por él pase gas portador, porque puede sobrecalentarse y dañarse.

La sensibilidad de un detector de conductividad térmica (pero *no* del detector de ionización de flama que se describe enseguida) es inversamente proporcional al gasto. Esto significa que el detector es más sensible a un gasto reducido, y que su sensibilidad cambiará siempre que cambie el gasto. La sensibilidad también aumenta al incrementarse las diferencias de temperatura entre el filamento y el cuerpo (bloque) circundante (Fig. 23-8). Por tanto, el cuerpo del detector debe conservarse

Tabla 23-3
Conductividad térmica a 273 K y 1 atm

Gas	Conductividad térmica J/(k · m · s)	Peso molecular
H_2	0.170	2
He	0.141	4
NH_3	0.021 5	17
N_2	0.024 3	28
C_2H_4	0.017 0	28
O_2	0.024 6	32
Ar	0.016 2	40
CO_2	0.014 4	44
C_3H_8	0.015 1	44
Cl_2	0.007 6	71

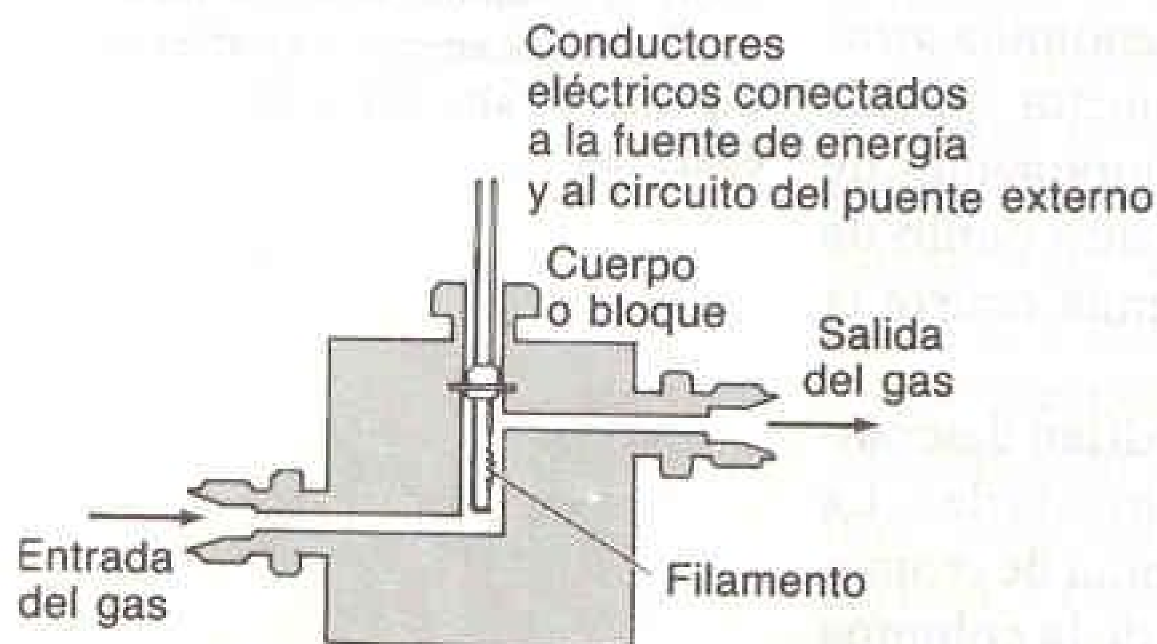


Figura 23-8
Esquema de un detector de conductividad térmica. [Cortesía de Varian Associates, Palo Alto, Calif.]

† La energía que fluye por unidad de área por tiempo de una región caliente a otra fría está dada por: flujo de energía (J/m² · s) = $-k(dT/dx)$, donde k es la conductividad térmica [unidades = J/(K · m · s)] y dT/dx es el gradiente de temperatura (K/m).

Tabla 23-4
Límites de detección e intervalos lineales de detectores para cromatografía de gases

Detector	Límite de detección aproximado	Intervalo lineal
De conductividad térmica	400 pg/mL (propano) 2 pg/s	$> 10^5$
De ionización de flama	2 pg/s	$> 10^7$
De captura electrónica	Tan bajo como 5 pies/s	10^4
Fotométrico de flama	< 10 pg/s (azufre)	$> 10^4$
De álcalis de flama	100 pies/s	10^5
De infrarrojo de transformada de Fourier	200 pg a 40 ng	10^4
Espectrométrico de masa	25 pies a 100 pg	10^5

Fuente: D. G. Westmorland y G. R. Rhodes, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1147 (1989).

a la temperatura más baja que permita mantener en la fase gaseosa todos los solutos. En la Tabla 23-4 se presentan los límites de detección y los intervalos de respuesta lineal para algunos detectores.

Detector de Ionización de Flama

En la Fig. 23-9 se presenta un diagrama esquemático del **detector de ionización de flama.** El eluato de la columna se mezcla con H_2 y aire, y se quema en una flama dentro del detector. Los átomos de carbono de compuestos orgánicos (con la notable excepción de los carbonos carbonílico y carboxílico) pueden producir radicales CH, los cuales a su vez producen iones CHO^+ en la flama oxhídrica.

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-$$

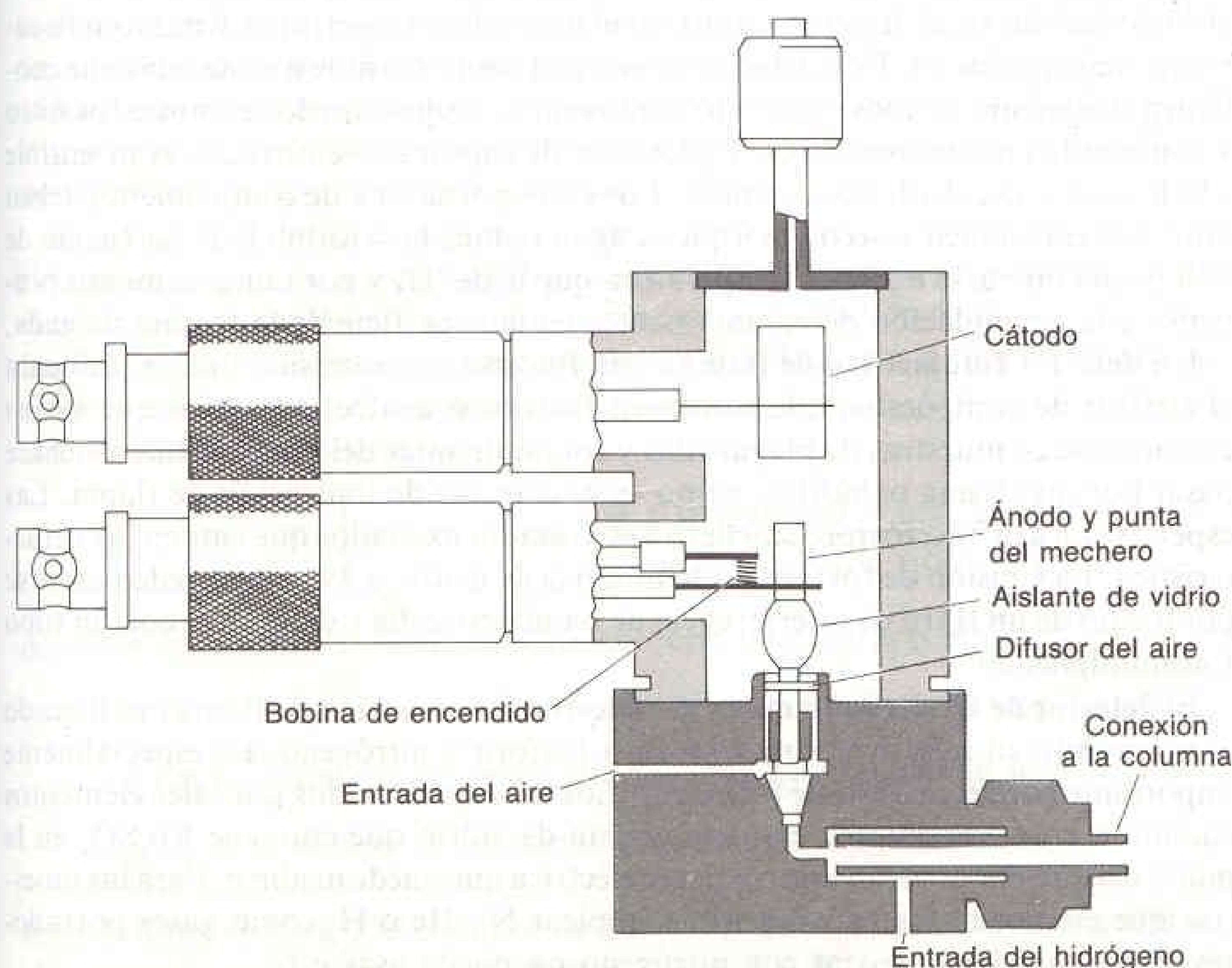


Figura 23-9
Esquema de un detector de ionización de flama. [Cortesía de Varian Associates, Palo alto, Calif.]

Sólo aproximadamente uno de cada 10^5 átomos de carbono produce un ion. Sin embargo, esta producción es estable y es estrictamente proporcional al número de átomos de carbono susceptibles de producirlos que penetran en la flama. El detector de ionización de flama no es sensible a compuestos inorgánicos como O_2, CO_2, H_2O y NH_3.

El CHO^+ que se produce en la flama lleva corriente al colector catódico colocado encima de la flama. La corriente que fluye entre el ánodo (situado en la base de la flama) y el colector catódico se mide y se transmite como señal a un registrador. En ausencia de solutos orgánicos, la corriente es casi nula, y la respuesta del detector a compuestos orgánicos es directamente proporcional a la masa del soluto en un intervalo de siete órdenes de magnitud.

En el caso del detector de ionización:

1. El empleo de N_2 mejora la sensibilidad, pero pueden utilizarse H_2 y He.
2. La señal es proporcional al número de carbonos susceptibles.
3. La sensibilidad es más de 10^2 veces mayor que la del método de conductividad térmica.
4. La respuesta es lineal en siete órdenes de magnitud de concentración del soluto.
5. La señal de fondo (valor de referencia) es muy estable.

La sensibilidad es mayor que la del detector de conductividad térmica en aproximadamente dos órdenes de magnitud (Tabla 23-4). La sensibilidad del detector de ionización de flama es unas dos veces mayor cuando el gas portador es N_2 que cuando es He. En el caso de una columna tubular abierta, se obtienen excelentes resultados cuando se usa H_2 o He como portador y N_2 como gas de complemento para incrementar el gasto cuando el eluato entra al detector.

Otros Detectores

El **detector de captura de electrones** mide una pérdida de señal cuando el analito se eluye de la columna cromatográfica. El gas portador puede ser N_2 muy seco o metano al 5% en aire. De manera alternativa, éstos pueden agregarse como gases de complemento justo antes del detector si el gas portador es H_2 o He. El nitrógeno gaseoso que entra al detector es ionizado por electrones de alta energía ("rayos beta") que se emiten desde una lámina metálica delgada que contiene ^{63}Ni o ^3H, radiactivos. Los electrones así formados son atraídos a un ánodo, lo que produce una pequeña corriente uniforme. Cuando moléculas de analito con alta afinidad electrónica entran al detector, capturan algunos de los electrones y reducen la corriente hacia el ánodo. Este detector es especialmente sensible a moléculas que contienen halógenos, grupos carbonilo conjugados, grupos nitrilo, compuestos nitro y compuestos organometálicos. El detector de captura de electrones es insensible a hidrocarburos, alcoholes y cetonas. Los gases portador y de complemento deben estar extremadamente secos, porque el agua reduce la sensibilidad. La fuente de ^{63}Ni puede operarse a mayor temperatura que la de ^3H, y por tanto es menos propensa a la acumulación de contaminantes en la superficie de la lámina delgada.

Un **detector fotométrico de flama** es un fotómetro de emisión óptica, útil para el análisis de compuestos que contienen fósforo o azufre, como los que suelen encontrarse en muestras de plaguicidas y contaminantes del aire. El eluato se hace pasar por una flama oxhídrica, como en el detector de ionización de flama. Las especies con azufre o fósforo son llevados a estados excitados que emiten luz característica. La emisión de fósforo a 536 nm, o la de azufre a 394 nm, pueden aislarse por medio de un filtro de interferencia de banda estrecha y detectarse con un tubo fotomultiplicador.

Detector de captura electrónica: satisfactorio para moléculas con halógenos, C=O conjugado, —C≡N, $-NO_2$.

Detector fotométrico de flama: responde a fósforo y azufre.

Detector de álcalis de flama: responde a fósforo y nitrógeno.

El **detector de álcalis de flama** es un detector de ionización de flama modificado con sensibilidad selectiva para fósforo o fósforo y nitrógeno. Es especialmente importante para el análisis de fármacos. Los iones producidos por tales elementos cuando entran en contacto con una cuenta de vidrio que contiene Rb_2SO_4 en la punta del quemador crean una corriente eléctrica que puede medirse. Para las muestras que contienen fósforo es posible emplear N_2, He o H_2 como gases portadores, pero para las muestras con nitrógeno no puede usarse N_2.

Los *espectrómetros de masa y los espectrofotómetros de infrarrojo de transformada de Fourier* (Secc. 20-4) se utilizan ampliamente en combinación con la cromatografía de gases. Los instrumentos modernos proporcionan el espectro completo para cada componente conforme eluye de la columna, y pueden realizar análisis cualitativo por comparación del resultado con un banco de espectros. Un *detector de emisión atómica* disponible en el comercio dirige el eluato cromatográfico por un plasma de helio en una cavidad de microondas. Cada elemento de la tabla periódica produce una emisión atómica característica que puede detectarse con un sistema de fotodiodos y policromador (Secc. 20-2). Es posible ajustar el detector para observar cualquier elemento que se elija en cada analito conforme emerge de la columna.

Métodos Analíticos

Análisis Cualitativo

Se dispone de numerosos métodos espectrofotométricos para identificar picos cromatográficos. Como se acaba de mencionar, cada pico puede enviarse a un espectrómetro de masa o a un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier para registrar un espectro completo en cuanto la sustancia sale de la columna. De manera alternativa, es posible condensar y colectar el eluato y someterlo a cualquier análisis deseado, como resonancia magnética nuclear. Para este fin, puede usarse un método de detección no destructivo, como el de conductividad térmica. Los detectores de flama destruyen la muestra por combustión.

El método más simple para identificar un pico cromatográfico consiste en comparar su tiempo de retención con el de una muestra conocida del compuesto cuya presencia se sospecha. La forma más confiable de hacer esto es por cocromatografía, en la que se agrega al problema una muestra conocida. Si el tiempo de retención es idéntico al de un componente del problema, el área de ese pico aumentará con respecto a la de los otros picos del cromatograma. Esta identificación no es definitiva cuando se realiza con un solo tipo de columna, pero es casi concluyente cuando se hace con dos o más tipos de columnas. Es poco probable que dos compuestos con el mismo tiempo de retención en una fase estacionaria tengan el mismo tiempo de retención en dos fases estacionarias distintas.

La cocromatografía con muestra auténtica permite la identificación casi concluyente si se realiza en dos o más tipos distintos de columnas.

El *índice de retención* es una medida del tiempo de retención relativo. Una definición común es la de índice de Kovats, el cual es una escala logarítmica en la que el tiempo de retención ajustado de un pico se compara con el de alcanos lineales. En la Fig. 22-11 se presentó un ejemplo. El problema tenía tiempo de retención entre el del octano y el del nonano. El índice de Kovats, I, para el problema se calcula mediante la fórmula

El índice de Kovats relaciona el tiempo de retención de un soluto con los tiempos de retención de alcanos lineales.

$$I = 100\left[n + (N - n)\frac{\log t_r'(\text{problema}) - \log t_r'(n)}{\log t_r'(N) - \log t_r'(n)}\right] \qquad (23\text{-}2)$$

donde n es el número de átomos de carbono en el alcano *menor*

N es el número de átomos de carbono en el alcano *mayor*

$t_r'(n)$ es el tiempo de retención ajustado para el alcano *menor*

$t_r'(N)$ es el tiempo de retención ajustado para el alcano *mayor*

Esta definición hace que el índice de Kovats para un alcano lineal sea 100 veces el número de átomos de carbono. Para el octano, $I = 800$, y para el nonano, $I = 900$.

EJEMPLO: Índice de Kovats

Supóngase que en la Fig. 22-11 los tiempos de retención no ajustados son t_r(aire) = 0.5 min, t_r(octano) = 14.3 min, t_r(problema) = 15.7 min, y t_r(nonano) = 18.5 min. El índice de Kovats para el problema es

$$I = 100\left[8 + (9 - 8)\frac{\log 15.2 - \log 13.8}{\log 18.0 - \log 13.8}\right] = 836$$

Una gráfica de log t'_r en función del número de átomos de carbono es una línea casi recta para una serie homóloga de compuestos.

El índice de retención de un problema medido en varias columnas distintas es útil para identificar el problema por comparación con valores tabulados. Para una serie homóloga de compuestos (aquéllos con estructura similar pero que difieren entre sí en el número de grupos CH_2 en una cadena, como $CH_3CO(CH_2)_nCO_2CH_2CH_3$), log t'_r suele ser función lineal del número de átomos de carbono.

Análisis Cuantitativo

Respuesta lineal del detector significa que el área del pico es proporcional a la concentración del analito. Para picos muy agudos, la altura del pico se sustituye a menudo por su área.

Cuando se utiliza la cromatografía para análisis cuantitativo, el área de cada pico se relaciona con la cantidad de ese componente en la muestra. Normalmente se eligen condiciones en las cuales la respuesta es *lineal;* esto significa que *el área de un pico es proporcional a la cantidad de ese componente.* En la Fig. 22-10 se ilustra la respuesta lineal a I^- y la respuesta no lineal a Br^- en un detector de captura de electrones. En la exposición que sigue se supone que la respuesta es lineal, lo que simplifica en gran medida el análisis.

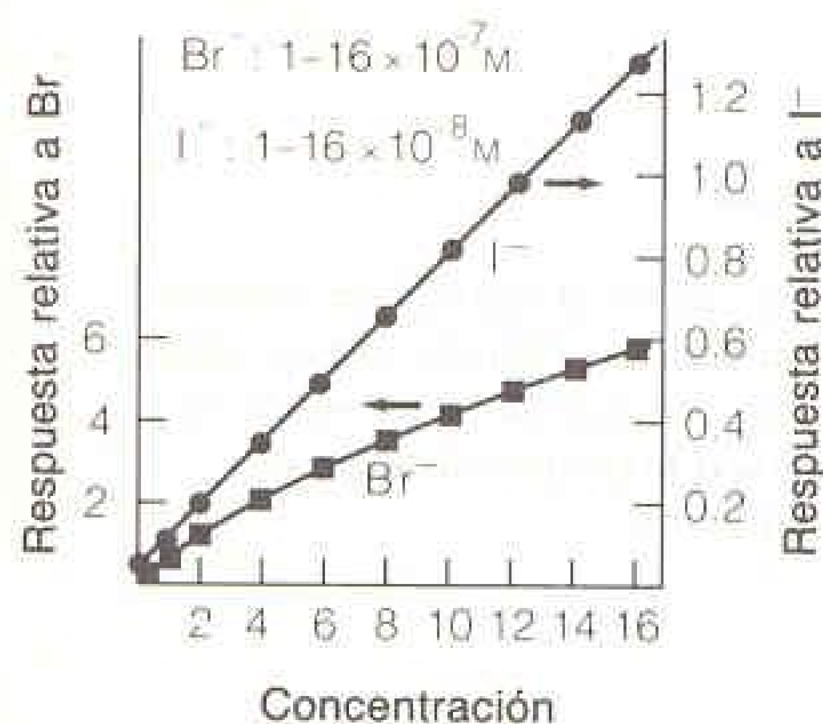


Figura 23-10
Curva de calibración para la respuesta de un detector de captura electrónica a yoduro y bromuro en aguas naturales. El yodato que puede estar presente se reduce primero a I^- con tiosulfato. Entonces Br^- y I^- se oxidan a Br_2 y I_2 con ácido crómico en presencia de acetona, la cual reacciona para formar $BrCH_2COCH_3$ y ICH_2COCH_3. Los productos se extraen con benceno y se analizan por cromatografía de gases, empleando una concentración constante de *p*-diclorobenceno como *patrón interno.* En la gráfica se compara la respuesta del detector para cada compuesto con la del patrón interno. [Tomado de L. Maros, M. Káldy y S. Igaz, *Anal. Chem.*, **61**, 733 (1989).]

Las siguientes son formas comunes de medir el área de picos cromatográficos, en orden de preferencia:

1. Los cromatógrafos modernos suelen incluir una computadora que calcula de manera automática el área de los picos. Si la línea de referencia es inclinada, es importante tener en cuenta su inclinación antes de calcular el área bajo los picos.†
2. Las áreas de los picos pueden medirse siguiendo su trazo con un dispositivo mecánico llamado *planímetro.*
3. Para un pico gaussiano, el producto de la altura por el ancho medido a la altura media es igual al 84% del área total.
4. Puede dibujarse un triángulo con dos lados tangentes a los puntos de inflexión en cada lado del pico. Cuando se dibuja el tercer lado a lo largo de la línea de referencia, el área del triángulo (= 1/2(base × altura)) es 96% del área de un pico gaussiano.

Si los detectores respondieran de la misma manera a todos los solutos, las áreas relativas de los picos serían iguales a las concentraciones relativas de cada uno de ellos. La sensibilidad de los detectores de conductividad térmica difiere de un compuesto a otro. Por ejemplo, la señal procedente de un detector de conductividad térmica depende de la conductividad térmica del analito. A menor conductividad térmica, mayor es la respuesta para una cantidad dada de compuesto. Por

† No debe tenerse fe ciega en los integradores. Los errores de los integradores se consideran en A. N. Papas y M. F. Delaney, *Anal. Chem.*, **59**, 55A (1987).

tanto, debe medirse un **factor de respuesta** empírico para cada sustancia que se somete a análisis cuantitativo. Los datos de la Fig. 23-10 se obtuvieron midiendo el área bajo los picos de cada analito con respecto al área de los picos del **patrón interno**, *p*-diclorobenceno. Esto es, se agregó una concentración constante de *p*-diclorobenceno a cada muestra, y el área de cada pico de analito se comparó con la del patrón. El factor de respuesta, *F*, está definido por la relación

$$\frac{\text{Concentración del soluto}}{\text{Concentración del patrón}} = F\left(\frac{\text{área del soluto}}{\text{área del patrón}}\right) \qquad (23\text{-}3)$$

Definición de factor de respuesta, *F*.

EJEMPLO: Medición de un Factor de Respuesta

Una mezcla que contiene I^- 8.0×10^{-8} M y *p*-diclorobenceno 6.4×10^{-8} M produce la respuesta relativa del detector (área del pico de I^-)/(área del pico de *p*-diclorobenceno) = 0.71. Calcular el factor de respuesta para el I^-.

Sustituyendo en la ecuación 23-3 se obtiene

$$\frac{8.0 \times 10^{-8}\ \text{M}}{6.4 \times 10^{-8}\ \text{M}} = F\left(\frac{0.71}{1}\right) \quad \Rightarrow \quad F = 1.76$$

Es decir, el detector responde 1.76 veces más al *p*-diclorobenceno que al I^- cuando ambos están presentes a la misma concentración.

EJEMPLO: Uso de un Patrón Interno y un Factor de Respuesta

Ahora supóngase que se hace una nueva muestra la cual contiene *p*-diclorobenceno 9.3×10^{-7} M y una concentración desconocida de I^-. Cuando se realiza la cromatografía, se encuentra que el cociente de las áreas es

$$\frac{\text{Área del soluto}}{\text{Área del patrón}} = 1.21$$

Hallar la concentración de I^- en la muestra.

Una vez más se utiliza la ecuación 23-3, con el factor de respuesta que se midió en el ejemplo anterior.

$$\frac{[I^-]}{9.3 \times 10^{-7}\ \text{M}} = 1.76\left(\frac{1.21}{1}\right) \quad \Rightarrow \quad [I^-] = 19.8 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Antes de que pueda confiarse en el resultado, es necesario trazar una curva de calibración en condiciones similares, para demostrar que la respuesta es lineal hasta esta concentración de I^-.

23-2 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS CLÁSICA

La cromatografía moderna evolucionó a partir del tipo de experimento que se ilustra en la Fig. 22-9, donde analito y eluyente se aplican a la parte superior de una columna abierta alimentada por gravedad que contiene fase estacionaria. Esta técnica se utiliza ampliamente en experimentos preparativos de química y bioquímica en los cuales deben aislarse cantidades relativamente grandes (miligramos a gramos) de material. Esta **cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR**, o HPLC, en inglés) se considerará en la siguiente sección. Tanto en las columnas alimentadas

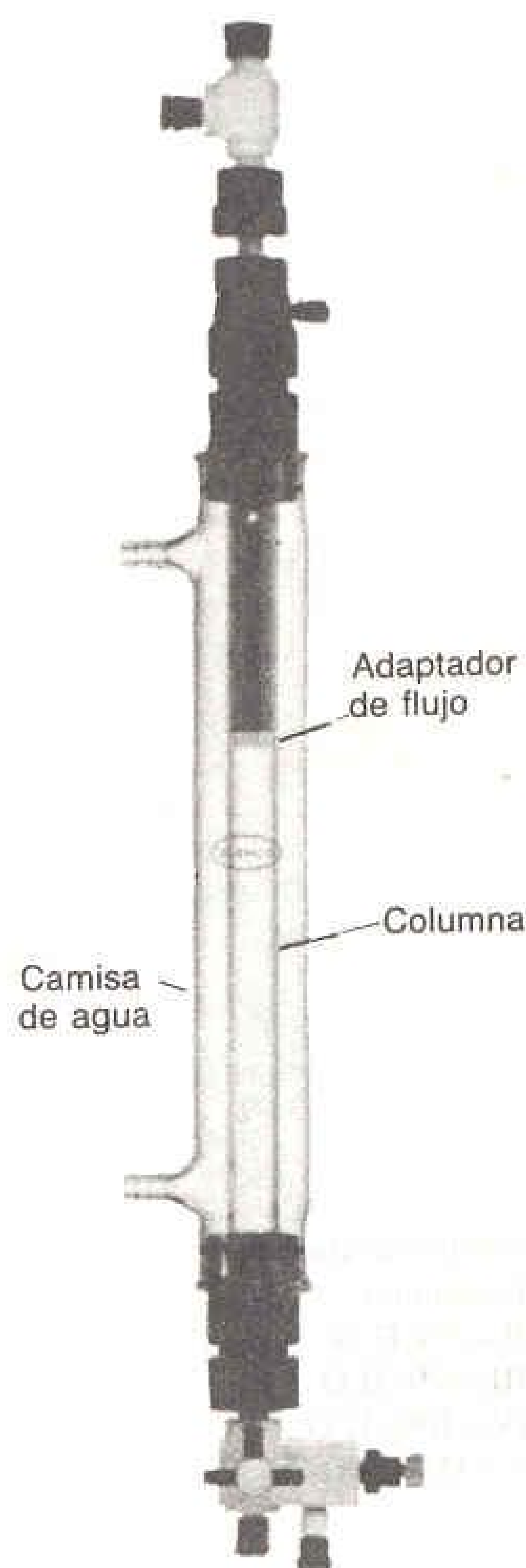


Figura 23-11
Columna cromatográfica de vidrio provista de un adaptador de flujo en la parte superior. La columna está encerrada en una camisa en la que puede hacerse circular agua de un baño termostático, con el fin de mantener refrigeradas muestras biológicas delicadas. [Cortesía de Glenco Scientific Co., Houston, Tex.]

por gravedad como en las alimentadas por bombeo, ya sea para fines analíticos o preparativos, pueden realizarse diversos tipos de cromatografía (como la de intercambio iónico y la de exclusión molecular, que se estudian más adelante en este capítulo). La CLAR también puede utilizarse para separaciones preparativas, pero las columnas abiertas son todavía más comunes. La cromatografía de líquidos es fundamental en química, porque la mayoría de los compuestos no son suficientemente volátiles o no tienen bastante estabilidad térmica para la cromatografía de gases.

Columnas

El ensanchamiento de la zona de analito durante la cromatografía es una consecuencia natural de la difusión y de la rapidez finita de equilibrio del analito entre las fases móvil y estacionaria. El ensanchamiento debido a la aplicación deficiente del analito a la columna y al mezclado de zonas durante el flujo hacia el detector provoca una pérdida de resolución que podría evitarse. La columna de la Fig. 23-11 está diseñada para minimizar tal ensanchamiento. La fase estacionaria es sostenida por una red de nylon poroso bajo la cual hay muy poco espacio muerto hacia el tubo de salida. Un **adaptador de flujo** ajustable se comprime estrechamente contra la parte superior de la fase sólida, de modo que no queda espacio para que la muestra y el solvente se mezclen sobre la columna. Los tubos de entrada y salida tienen 1 mm de diámetro, a fin de minimizar el mezclado de líquidos en ellos. Todas estas características reducen el ensanchamiento de banda e incrementan la resolución.

Fase Estacionaria

La fase estacionaria más común es el *gel de sílice* ($SiO_2 \cdot xH_2O$, también llamado ácido silícico), que se obtiene por precipitación en medio ácido de soluciones de silicato. El tamaño de poro, el área superficial y el pH de la superficie dependen de las condiciones de preparación. Los sitios activos de adsorción son los grupos Si—O—H (silanol) superficiales, los cuales pueden adsorber agua del aire y desactivarse lentamente. El gel puede reactivarse por calentamiento a 200°C para eliminar el agua. El calentamiento a temperaturas más altas causa deshidratación irreversible, con pérdida de área superficial. La sílice es débilmente ácida e interactúa más fuertemente con solutos básicos.† Su superficie puede modificarse químicamente para variar su interacción con los solutos.

La *alúmina* ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), el otro adsorbente más común, presenta mayor actividad después de calentarla a 1 100°C. El calentamiento a 400°C durante una noche al aire produce alúmina altamente adsorbente con *grado I de actividad*. El equilibrio con cantidades variables de agua (durante 24 horas con agitación ocasional) reduce la actividad de la alúmina. La alúmina suele expenderse en formas ácida (pH 4), neutra (pH 7) o básica (pH 10). La alúmina neutra se emplea para

Grados de alúmina:
I—anhidra
II—3% H_2O
III—6% H_2O
IV—10% H_2O
V—15% H_2O

† A fin de evitar la contaminación por sustancias de un experimento anterior, los investigadores rara vez reutilizan el gel de sílice. Sin embargo, su regeneración y reutilización es aceptable por motivos económicos para el trabajo escolar. A una mezcla en ebullición de 500 g de gel de sílice usado en 500 mL de agua se agregan gota a gota 50 mL de solución acuosa de hipoclorito de sodio al 5% (p/p), que es una solución blanqueadora comercial. El pH debe mantenerse abajo de 7 con HCl durante la adición. Después de una hora de ebullición posterior, se enfría, se decanta y se lava el gel con tres volúmenes de 500 mL de agua, tres volúmenes de 500 mL de HCl 1 M, y agua suficiente para colocar el pH entre 5.5 y 6. Se seca al aire y se activa calentando a una temperatura entre 100 y 200°C durante 1 h. [Procedimiento de A. E. Guarconi y V. F. Ferreira, *J. Chem. Ed.*, **65**, 891 (1988).]

la mayoría de las separaciones no acuosas. Tiene sitios básicos que adsorben *fuertemente* solutos ácidos. También tiene sitios ácidos de Lewis (aceptores de electrones, posiblemente Al^{3+}) que adsorben muy bien compuestos insaturados. La proporción relativa de sitios ácidos aumenta con la temperatura de activación. La alúmina activada puede reaccionar con ésteres, anhídridos, aldehídos y cetonas, y puede catalizar reacciones de eliminación o de isomerización. La alúmina básica también puede emplearse para separaciones de hidrocarburos, y tiene propiedades de intercambio catiónico en solución acuosa. La alúmina ácida es un intercambiador de aniones y puede emplearse para separar aniones orgánicos en solución acuosa.

El intercambio iónico se considera en la Secc. 23-4.

La celulosa se utiliza como adsorbente para compuestos que son demasiado polares para eluirse de gel de sílice o alúmina. Otros adsorbentes son carbón activado, Florisil (un coprecipitado de sílice y óxido de magnesio), y magnesia ($MgO \cdot xH_2O$). Esta última es de particular utilidad para olefinas y compuestos aromáticos.

Solventes

En la cromatografía de adsorción, el solvente compite con el soluto por los sitios activos de adsorción de la fase estacionaria. La capacidad relativa de los distintos solventes para eluir un soluto dado de una columna es casi independiente de la naturaleza del soluto. Esto es, la elución puede describirse más como un desplazamiento del soluto respecto al adsorbente que como el reparto del soluto entre dos fases.

Una **serie eluotrópica** (Tabla 23-5) es una lista de solventes ordenados conforme a su capacidad relativa de desplazar solutos de un adsorbente dado. La **fuerza eluotrópica** ($\varepsilon°$) es una medida de la energía de adsorción del solvente; el valor definido para el pentano es de cero. Las fuerzas eluotrópicas de la Tabla 23-5 son

Tabla 23-5
Serie eluotrópica

Solvente	$\varepsilon°$ (para la alúmina)	Solvente	$\varepsilon°$ (para la alúmina)
Fluoroalcanos	−0.25	Diclorometano	0.42
n-Pentano	0.00	Tetrahidrofurano	0.45
i-Octano	0.01	1,2-Dicloroetano	0.49
n-Heptano	0.01	2-Butanona	0.51
n-Decano	0.04	Acetona	0.56
Ciclohexano	0.04	Dioxano	0.56
Ciclopentano	0.05	Acetato de etilo	0.58
Disulfuro de carbono	0.15	Acetato de metilo	0.60
Tetracloruro de carbono	0.18	1-Pentanol	0.61
1-Cloropentano	0.26	Dimetilsulfóxido	0.62
Eter isopropílico	0.28	Anilina	0.62
Cloruro de isopropilo	0.29	Nitrometano	0.64
Tolueno	0.29	Acetonitrilo	0.65
1-Cloropropano	0.30	Piridina	0.71
Clorobenceno	0.30	2-Propanol	0.82
Benceno	0.32	Etanol	0.88
Bromoetano	0.37	Metanol	0.95
Eter dietílico	0.38	1,2-Etanodiol	1.11
Cloroformo	0.40	Ácido acético	Largo

Fuente: S. G. Perry, R. Amos y P. I. Brewer, *Practical Liquid Chromatography* (Nueva York: Plenum Press, 1972); y L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography* (New York: Marcel Dekker, 1968).

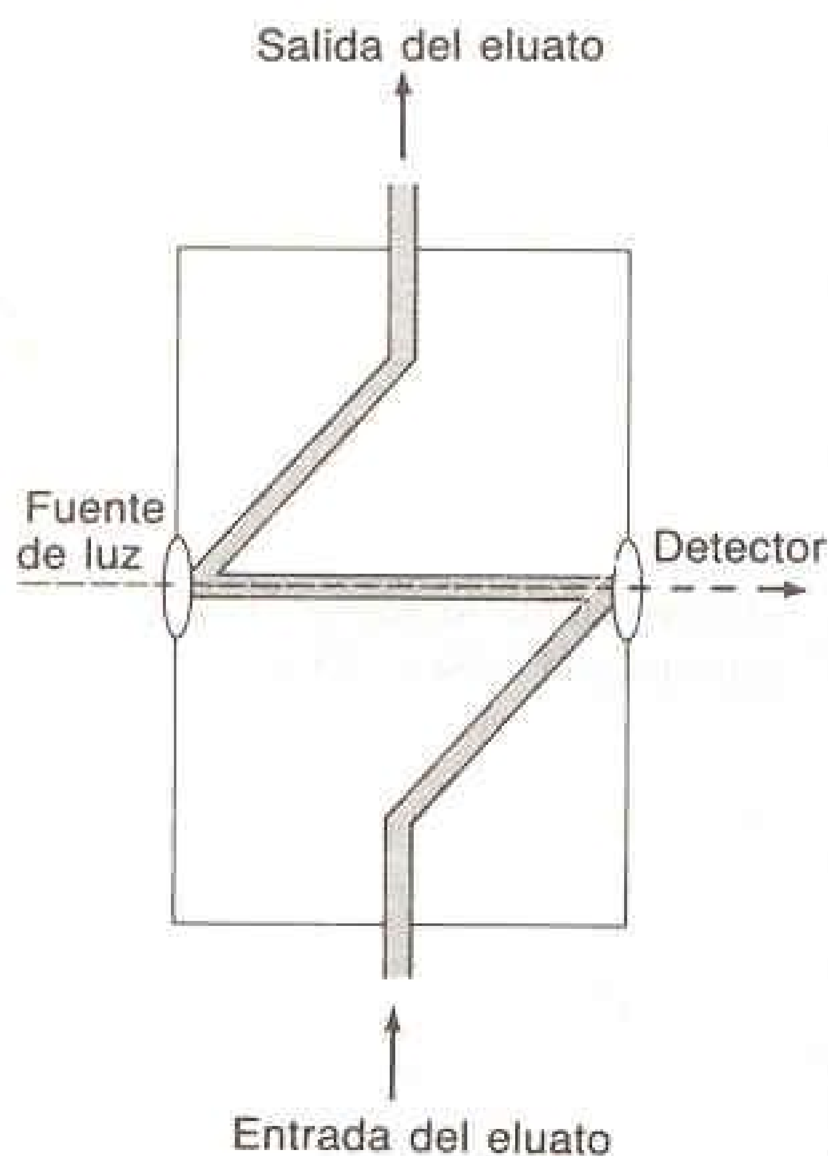


Figura 23-12
Trayectoria óptica en una microcelda de flujo de un detector espectrofotométrico. Existen en el mercado celdas con 0.5 cm de paso óptico y que contienen sólo 10 μL de líquido.

para la alúmina, pero se observa un orden relativo similar en el caso del gel de sílice. En general, a mayor fuerza eluotrópica del solvente mayor velocidad de elución de los solutos de la columna.

En la práctica, para muchas separaciones se utiliza un *gradiente* de fuerza eluotrópica. Primero se eluyen los solutos menos retenidos con un solvente de baja fuerza eluotrópica. Después se mezcla un segundo solvente con el primero, en pasos discretos o de manera continua, con el fin de incrementar la fuerza del eluyente. De esta manera, los solutos más fuertemente adsorbidos pueden eluirse de la columna. La fuerza del eluyente no es una función lineal de las proporciones relativas de cada solvente. Una cantidad pequeña de solvente polar incrementa en grado notable la fuerza eluotrópica de un solvente no polar.

Detección

El medio más común para detectar solutos a la salida de una columna cromatográfica es la absorción de ultravioleta del eluato al pasar por una celda de flujo (Fig. 23-12). Al considerar la cromatografía de líquidos de alta resolución se describen otros detectores.

Selección de las Condiciones de Operación

Dos formas de elegir condiciones cromatográficas:

1. Cromatografía de capa fina
2. Cromatografía de columna en pipeta Pasteur

Comúnmente se utilizan dos procedimientos a fin de seleccionar las condiciones para una separación cromatográfica. Uno consiste en usar la **cromatografía de capa fina** (CCF) con distintos solventes y fases estacionarias con objeto de encontrar las mejores condiciones de operación. En la CCF, se aplica una pequeña gota de la solución cerca del borde inferior de una placa de vidrio o plástico recubierta con una capa delgada de fase estacionaria. Cuando la placa se coloca en un depósito somero de solvente dentro de una cámara cerrada, el solvente sube lentamente por la placa, y durante el ascenso se realiza la separación cromatográfica (Lámina 17). Cuando el solvente se acerca al extremo superior de la placa, ésta se extrae del solvente y se deja secar. Las manchas se hacen visibles colocando la placa en una cámara caliente que contiene un cristal de I_2. El vapor de yodo se adsorbe reversiblemente sobre la mayoría de las sustancias, y crea puntos oscuros en los sitios donde existe un compuesto en la placa.

De manera alternativa, muchas placas para CCF contienen un material fluorescente cuya emisión es inhibida por la mayoría de los solutos. Después de que el solvente se evapora, la placa se observa con luz ultravioleta en un cuarto oscuro. Las manchas de soluto se ven oscuras, mientras que el resto de la placa es brillante. Utilizando la CCF se puede experimentar rápidamente con muchos solventes y fases estacionarias distintos a fin de encontrar la mejor combinación para una separación.†

Otro procedimiento consiste en usar una pipeta Pasteur desechable, provista de un tapón de fibra de vidrio, que constituye una estrecha columna de cromatografía con volumen total aproximado de 1 mL. Es posible utilizar varias de estas columnas en breve tiempo a fin de seleccionar las condiciones apropiadas para una separación a mayor escala.

† Si bien la CLC suele realizarse de la forma con baja resolución que aquí se describe, son posibles separaciones con alta resolución empleando el equipo adecuado y flujo forzado de solvente. Puede consultarse una revisión en C. F. Poole y S. K. Poole, *Anal. Chem.*, **61**, 1257A (1989).

23-3 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN

En la Fig. 23-13 se presenta un sistema representativo de CLAR. La columna es el tramo corto de tubo de acero en el centro (con dimensiones típicas de 10 a 30 cm de longitud y 2 a 5 mm de diámetro interno). Otros componentes esenciales que se describirán en esta sección son un sistema de entrega de solvente, una válvula de inyección para la muestra, un detector y un registrador o computadora para exhibir y almacenar los resultados.

La resolución de la cromatografía de líquidos mejora al disminuir el tamaño de partícula de la fase estacionaria. Si el soluto puede difundirse con rapidez entre las fases móvil y estacionaria, la altura equivalente de plato teórico (A.E.P.T.) disminuye, y la eficiencia de un tramo dado de columna aumenta. En la cromatografía de gases en columna capilar, el rápido equilibrio del soluto entre las dos fases se logra reduciendo el espesor de la fase estacionaria líquida que recubre la pared de la columna o el soporte sólido, y reduciendo el diámetro de la columna de modo que las moléculas puedan difundirse con rapidez desde el centro de la columna hacia la fase estacionaria en el borde externo. En la cromatografía de líquidos, un aumento correspondiente en la rapidez de equilibrio del soluto entre fases se induce reduciendo las dimensiones de las partículas de la fase estacionaria, lo cual reduce la distancia a la que el soluto puede difundirse en ambas fases. Además, las trayectorias de emigración entre partículas son más uniformes en el caso de las partículas de menor tamaño, lo cual reduce el término A de la ecuación de van Deemter (22-39).†

La Fig. 23-14 ilustra la mayor resolución que se obtiene reduciendo el tamaño de partícula de la fase estacionaria de 10 a 5 μm. Obsérvese el grado en que se estrechan los picos y en que el producto de descomposición se resuelve respecto al componente de desplazamiento lento cuando se reduce el tamaño de partícula. En la Fig. 23-15 se observa que el menor tamaño de partícula reduce la altura de plato, incluso a gastos mayores.

El precio de utilizar partículas muy finas es la resistencia al flujo. Por tanto, es necesario emplear alta presión para forzar el paso del líquido a través de la co-

† Reducir el diámetro de la columna para CLAR a diámetros capilares (p. ej. de 20μm) también incrementa la eficiencia, pero tales columnas no son de uso común. Véase R. T. Kennedy y J. W. Jorgenson, *Anal. Chem.*, **61**, 1128 (1989).

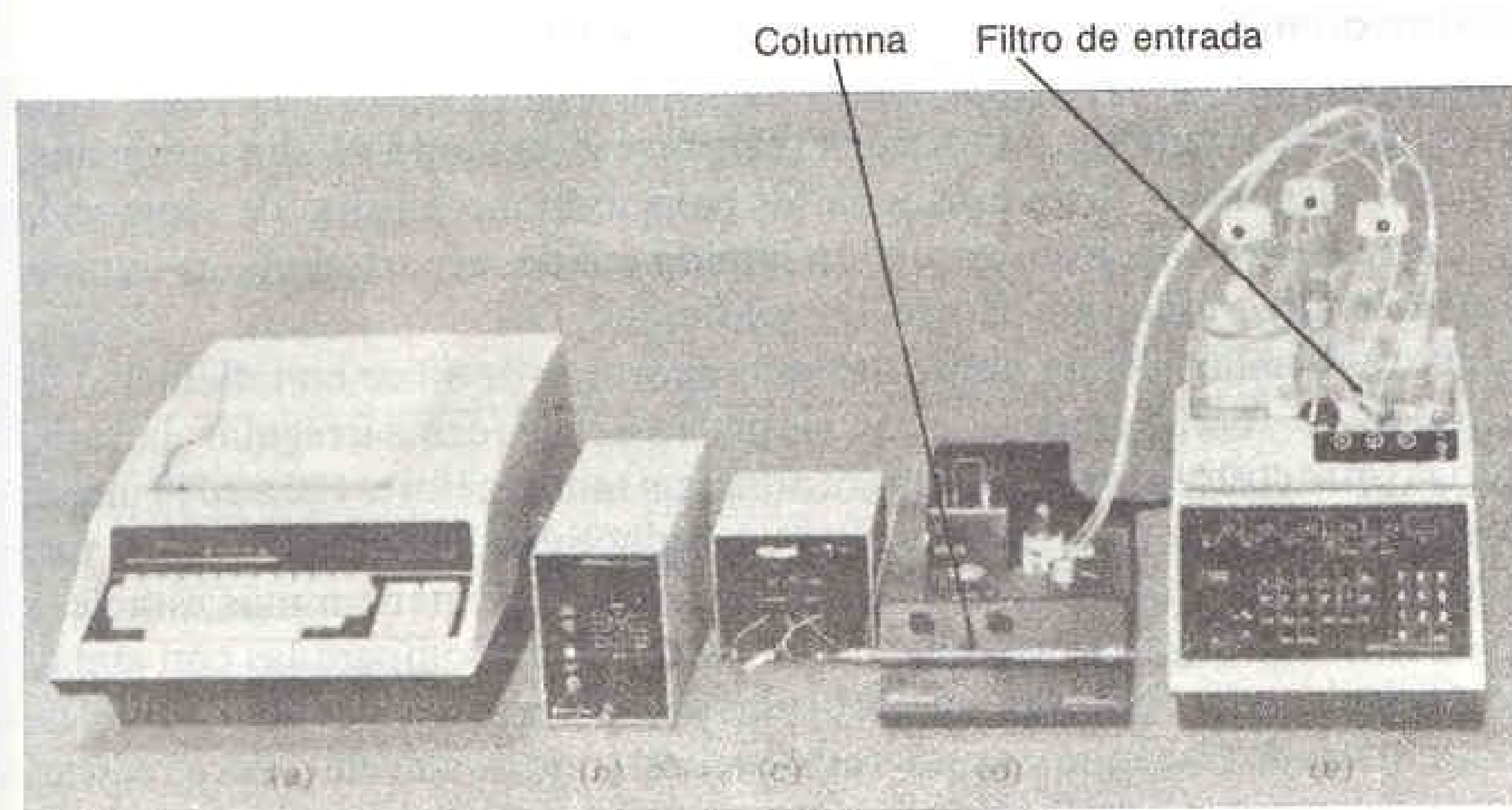


Figura 23-13
Equipo para cromatografía de líquidos de alto rendimiento (CLAR). (a) Integrador y graficador computarizados. (b) Dispositivo de control del detector. (c) Detector de UV. (d) Módulo de control, que incluye la bomba, la columna y el inyector. (e) Sistema de suministro programable con tres depósitos para solventes. [Cortesía de Spectra Physics, Santa Clara, Calif.]

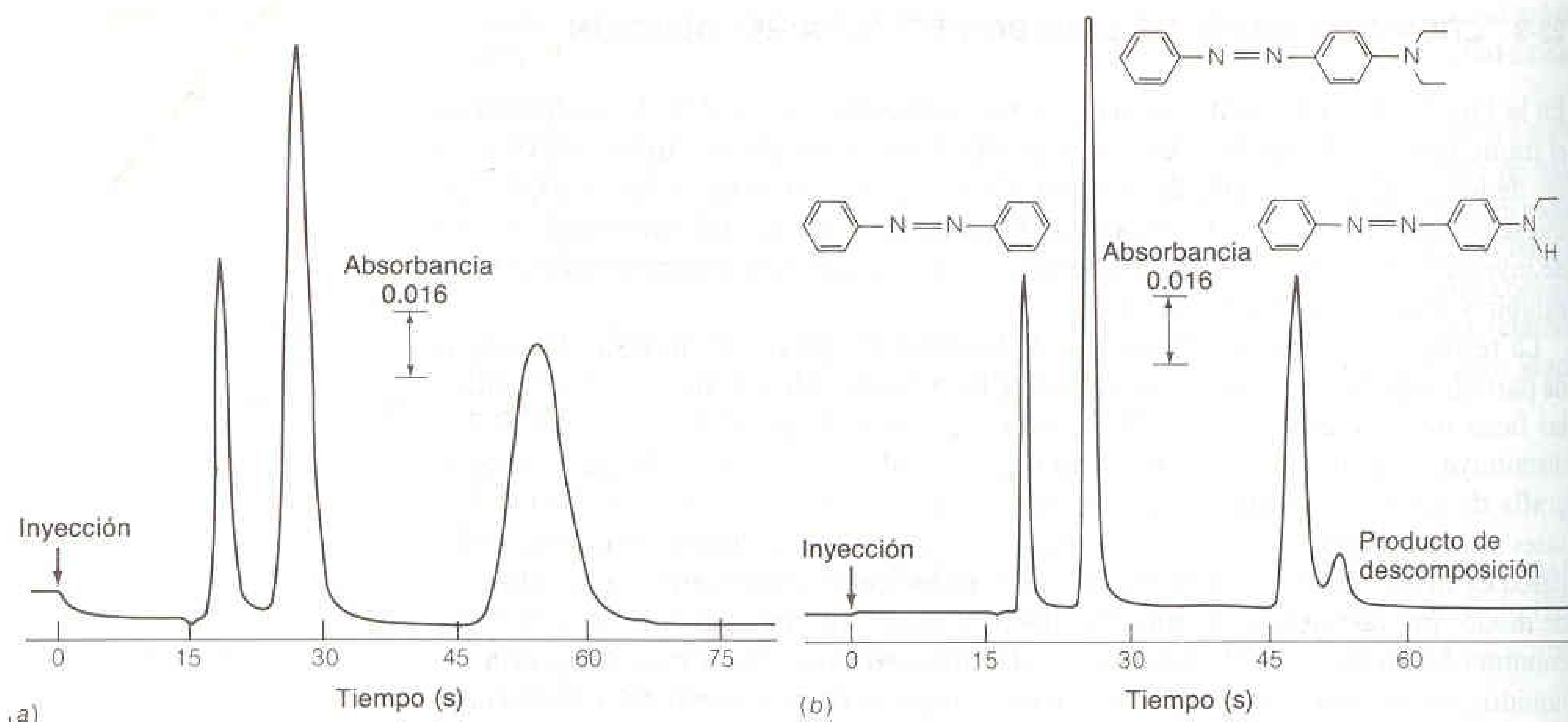


Figura 23-14
Cromatogramas de una misma muestra obtenidos con partículas de sílice de (a) 10 μm y (b) 5 μm de diámetro. [Tomado de R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 88 (1973).]

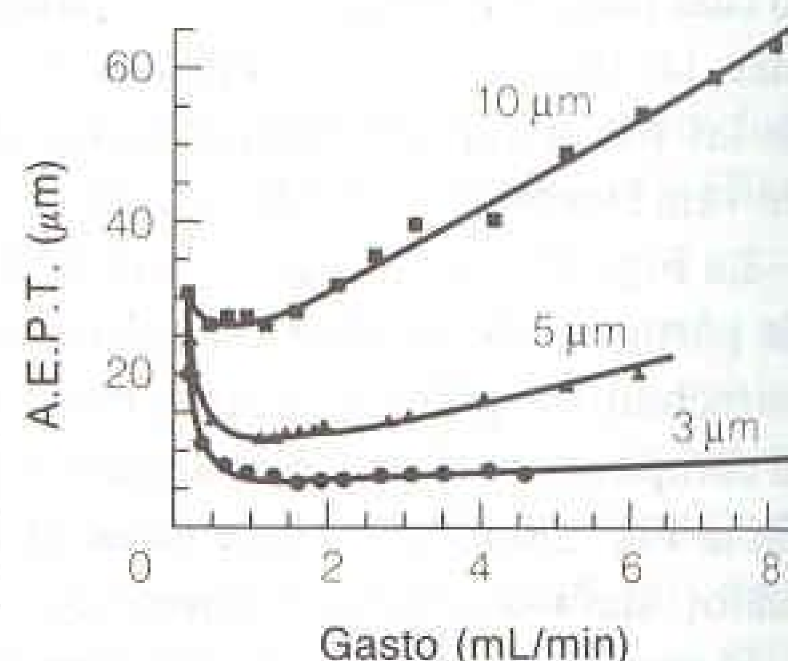


Figura 23-15
Altura equivalente a un plato teórico en función del gasto para tamaños de partícula de fase estacionaria de 10, 5 y 3 μm. [Cortesía de Perkin-Elmer Corporation.]

Al disminuir el tamaño de partícula aumenta la resolución cromatográfica, pero se requiere alta presión para obtener un gasto razonable.

lumna. Normalmente se requieren presiones aproximadas de 7 a 40 MPa (70 a 400 atm) para obtener gastos de alrededor de 0.5 a 5 mL/min. La columna y el equipo asociado deben estar construidos de material resistente, por lo común acero inoxidable.

Fase Estacionaria

Todos los tipos de cromatografía pueden realizarse en el modo de alta resolución, por lo que se dispone de fases estacionarias para todo mecanismo de separación común. Entre éstos se incluyen adsorción líquido-sólido, reparto líquido-líquido, intercambio iónico, exclusión molecular y afinidad.

Un soporte común es el de **partículas microporosas** de sílice con diámetro de 5 a 10 μm (Fig. 23-16a). Comparada con las partículas de forma irregular, la variedad esférica (más costosa) produce separaciones un tanto mejores (10 a 20% menor altura de plato), genera picos más simétricos, reduce en 10% el volumen de fase móvil en la columna (*volumen intersticial*), se empaca de manera más estable, y requiere de 10 a 30% menos presión para un gasto dado. Comparadas con ambos tipos de partículas microporosas, las **partículas peliculares** esféricas tienen excelentes características de empaque y menor resistencia al flujo de solvente, pero reducen

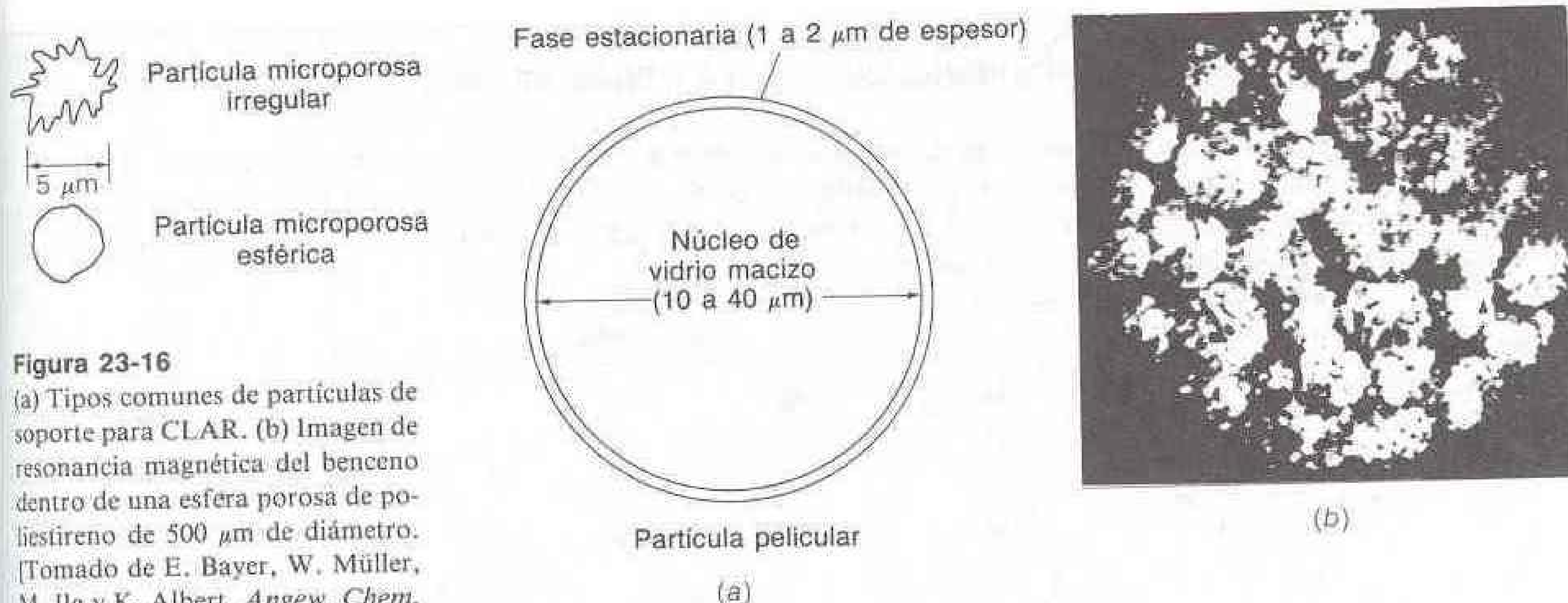
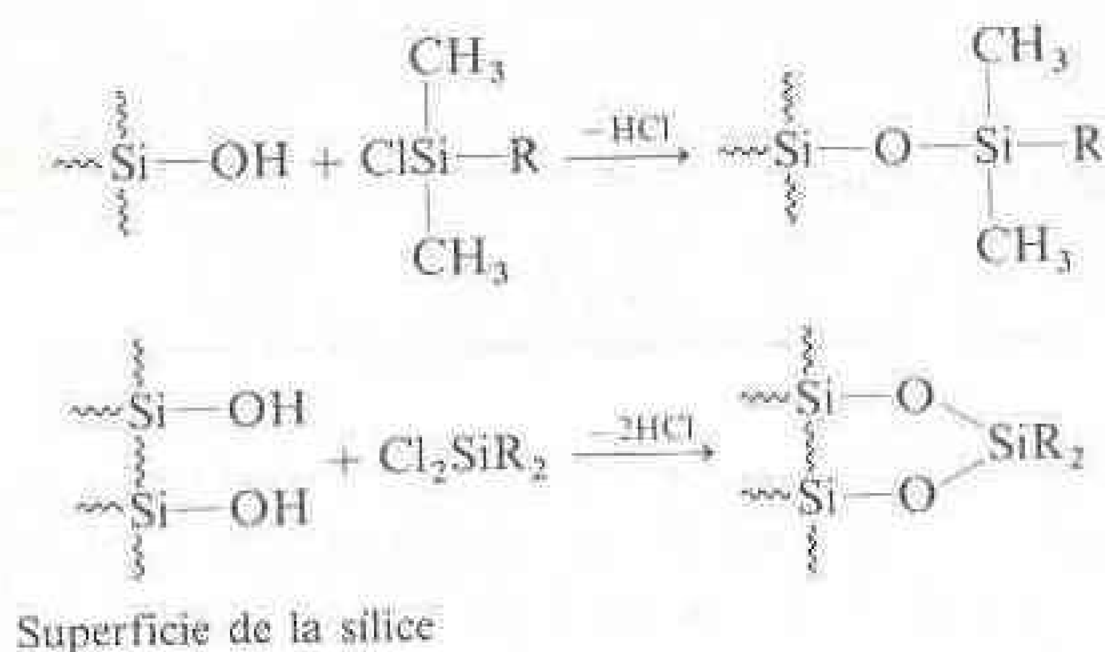


Figura 23-16
(a) Tipos comunes de partículas de soporte para CLAR. (b) Imagen de resonancia magnética del benceno dentro de una esfera porosa de poliestireno de 500 μm de diámetro. [Tomado de E. Bayer, W. Müller, M. Ilg y K. Albert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1029 (1989).]

la capacidad de muestra y la eficiencia de separación. Las partículas microporosas son del todo permeables al solvente, mientras que en las partículas peliculares sólo el delgado recubrimiento es permeable. Los soportes microporosos comunes tienen área superficial de 500 m^2 por gramo de sílice.

En CLAR también se utilizan soportes menos rígidos que los de sílice (como los de poliestireno; véase la Fig. 23-25), debido a sus tamaños de poro favorables para las separaciones por exclusión molecular. En la Fig. 23-16b se ilustra la penetración de una sola cuenta de poliestireno por el solvente, en este caso benceno. Las regiones blancas en la fotografía son ricas en benceno. Como en el caso de otras partículas porosas, la mayor parte del interior de la cuenta es accesible al solvente.

La cromatografía de adsorción se realiza directamente en la superficie de las partículas de sílice. Sin embargo, más a menudo la cromatografía de reparto líquido-líquido se realiza con una fase estacionaria unida covalentemente a grupos silanol en la superficie del sílice. Esta **fase ligada** se prepara mediante reacciones como



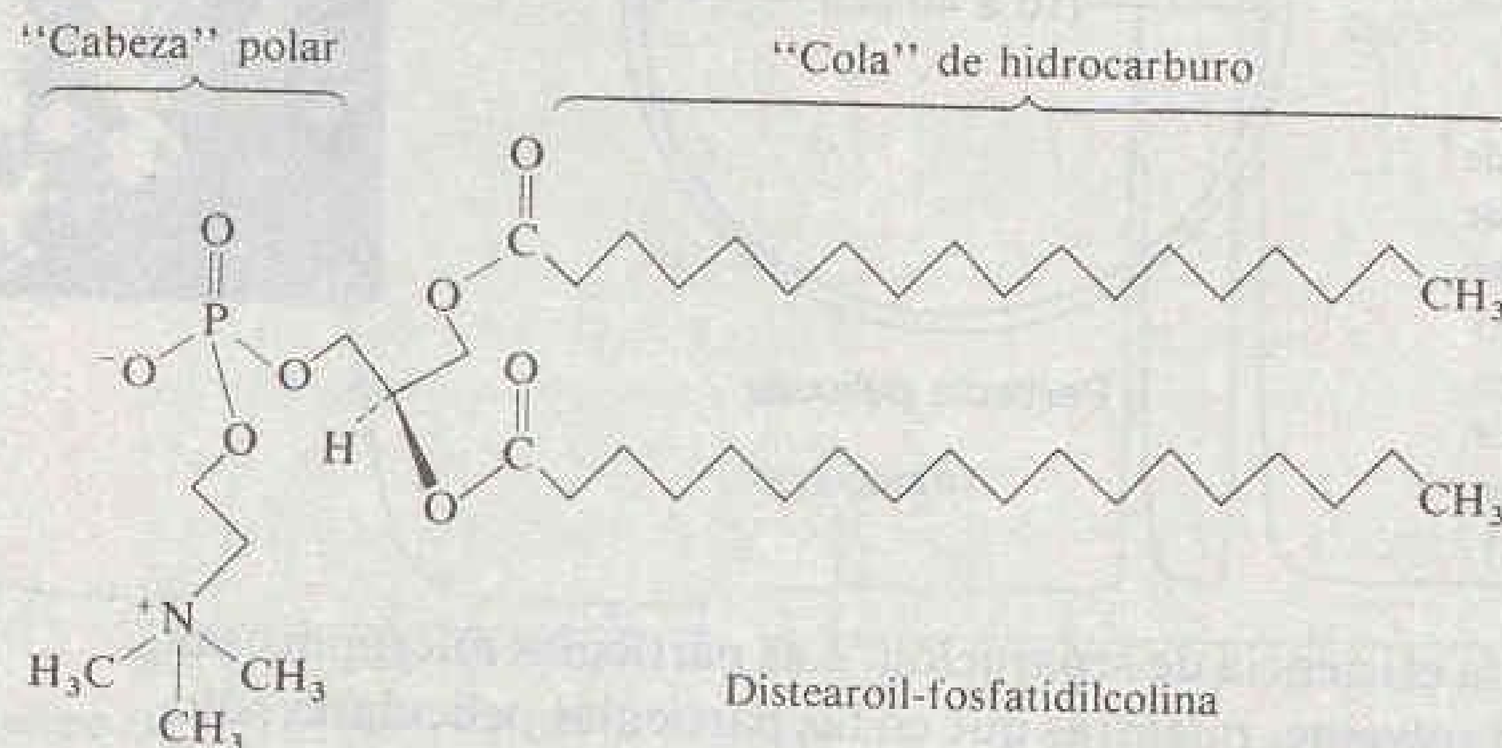
Los grupos silanol que no reaccionaron y que permanecen en la superficie del sílice se eliminan con grupos trimetilsililo por reacción con $ClSi(CH_3)_3$. Esto reduce los sitios polares de adsorción que promueven la formación de colas en los picos.

Fases polares comunes		Fases no polares comunes	
$R = (CH_2)_3NH_2$	amino	$R = (CH_2)_{17}CH_3$	octadecilo
$R = (CH_2)_3C{\equiv}N$	ciano	$R = (CH_2)_7CH_3$	octilo
$R = (CH_2)_3OCH(OH)CH_2OH$	diol	$R = (CH_2)_3CH_3$	butilo
		$R = CH_2CH_3$	etilo
		$R = (CH_2)_3C_6H_{11}$	hexilo
		$R = (CH_2)_3C_6H_5$	fenilo

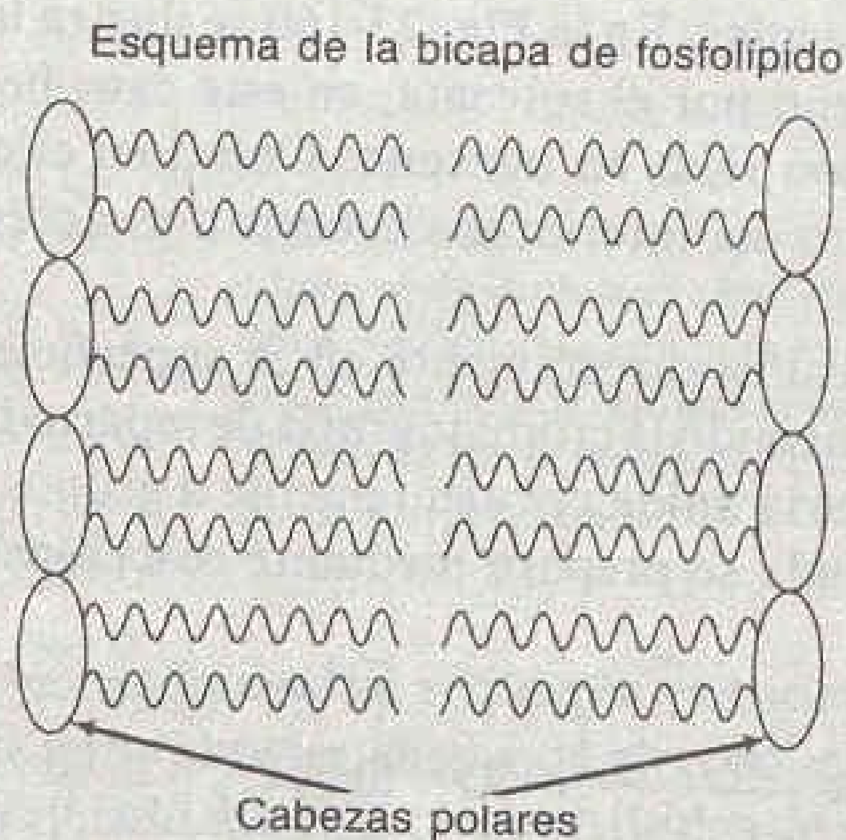
En el Recuadro 23-2 se describe una fase estacionaria que simula una membrana celular.

Recuadro 23-2 UNA FASE ESTACIONARIA QUE SIMULA UNA MEMBRANA CELULAR

Las células animales están rodeadas por una membrana flexible que limita el contacto entre el interior y el exterior, y en la cual están embebidas numerosas proteínas, como las moléculas receptoras y de transporte. Un componente típico de las membranas son los *fosfolípidos*, que consisten en un grupo altamente polar ("cabeza") y una larga "cola" de hidrocarburos.



Tales moléculas se disponen en *bicapas*, en las cuales las colas constituyen una capa no polar y las cabezas se enfrentan al ambiente acuoso.

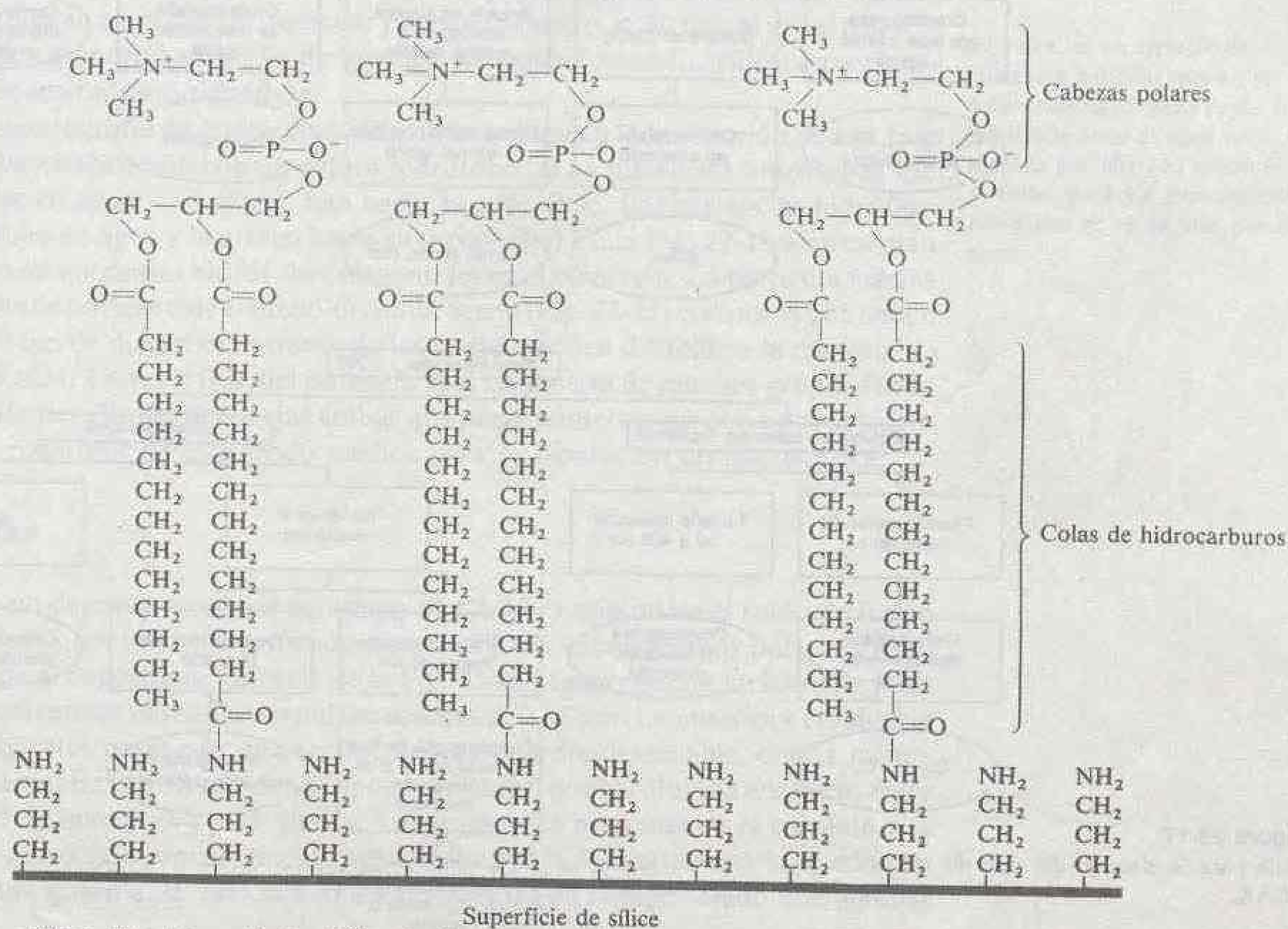


El enlace siloxano (Si—O—Si) por medio del cual la fase estacionaria se une al soporte es estable en un intervalo moderado de pH (típicamente 2 a 8). La cobertura aproximada es de 4 μmol de grupos R por metro cuadrado de área superficial del soporte, con muy poca salida de fase estacionaria desde la columna durante la cromatografía. Se obtienen excelentes separaciones con una fase estacionaria ligada sobre partículas microporosas con diámetro de 3 a 5 μm. Es común obtener 50 000 a 100 000 platos teóricos por metro de longitud de columna.

Cuando una fase polar está unida al soporte y se utiliza un solvente menos polar como fase móvil, se habla de **cromatografía de fase normal.** La fuerza eluotrópica del solvente aumenta por la adición de un solvente más polar. El esquema más importante y común en el que se utiliza una fase con enlace no polar y un solvente polar se denomina **cromatografía de fase inversa.** En este caso, la fuerza eluotrópica aumenta por la adición de solvente menos polar. La cromatografía de fase inver-

Las proteínas de la membrana consisten en regiones no polares que se alojan en la parte central (de los hidrocarburos) de la membrana y regiones polares que se proyectan hacia fuera de la membrana. Los bioquímicos utilizan *detergentes* para extraer y disolver proteínas de membrana, porque los detergentes tienen cabezas iónicas hidrosolubles unidas a largas colas de hidrocarburos.

En el diagrama que sigue se muestra la estructura química de una fase estacionaria ligada, muy parecida a la mitad de una membrana lipídica.† La proteína de membrana llamada citocromo P-450 puede purificarse a partir de un extracto crudo por medio de un solo paso por una columna que contiene esta fase estacionaria. Una vez que se ha eluido la solución de proteínas hidrosolubles y detergente diluido, puede emplearse un detergente más concentrado para eluir el citocromo P-450 de la columna.



† *Chem. Eng. News*, 12 dic. 1988, pág. 23.

sa permite realizar excelentes separaciones y elimina la formación de colas en los picos asociada con la absorción de compuestos polares por empaques polares. Es además menos sensible a las impurezas polares (como agua) en el eluyente.

Selección del Modo de Separación

Con tantos tipos distintos de fases estacionarias para cromatografía, ¿cómo se elige cuál utilizar? Suele haber varias formas adecuadas de separar los componentes de una mezcla dada. Si en las publicaciones sobre el tema ya se describió un procedimiento razonable, la mayoría de las personas utilizarán el método conocido, en vez de crear uno nuevo. Si no se ha descrito antes un método, o si no se dispone de la columna requerida, la Fig. 23-17 constituye un árbol de decisión para elegir un punto de partida.

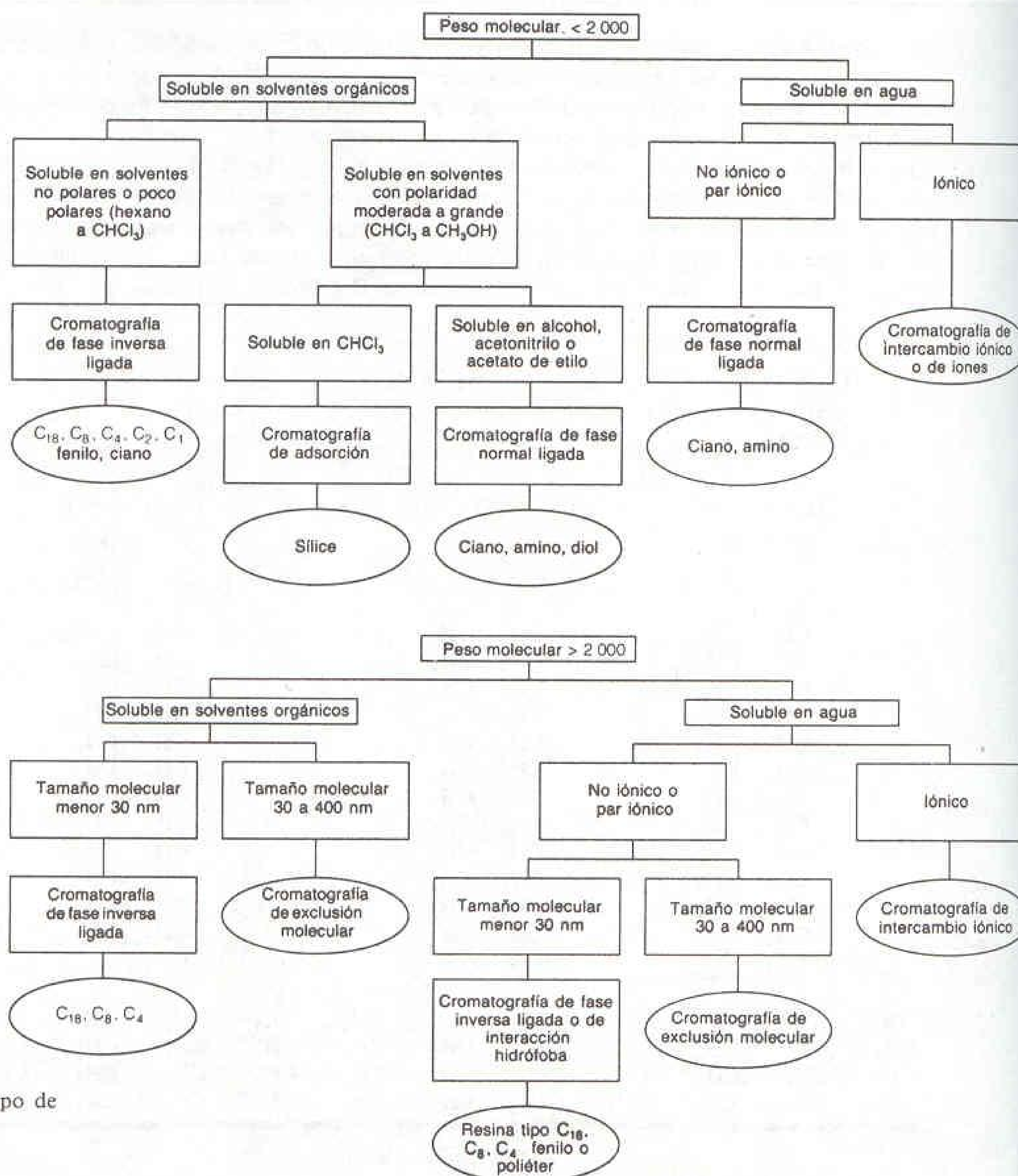


Figura 23-17
Guía para la elección del tipo de CLAR.

No existen reglas tajantes y simples en la Fig. 23-17. Métodos de ambas partes del diagrama pueden funcionar perfectamente bien para moléculas de cualquier tamaño.

Si el peso molecular del analito es menor de 2 000, se utiliza la parte superior de la Fig. 23-17; si es mayor, se emplea la parte inferior. En ambas partes, la primera pregunta es si los solutos se disuelven en agua o en solventes orgánicos. Supóngase que se tiene una mezcla de moléculas pequeñas (peso molecular $< 2\ 000$) solubles en diclorometano. Al consultar la lista de solventes de la Tabla 23-5, se observa que los solventes no polares y débilmente polares se encuentran en la mitad izquierda de esa tabla, mientras que los solventes moderadamente polares a polares están en la mitad derecha. La fuerza eluotrópica del diclorometano (0.42) es más cercana a la del $CHCl_3$ (0.40) que a la de alcoholes, acetonitrilo o acetato de etilo (> 0.58). Por tanto, la Fig. 23-17 sugiere que intentemos la cromatografía de adsorción, para la cual la sílice microporosa es con mucho la fase estacionaria más común para CLAR.

Si los solutos sólo son solubles en hidrocarburos, el árbol de decisión sugiere que se intente la cromatografía de fase inversa. Ahora nuestras elecciones son mu-

chas, y se dispone de fases ligadas que contienen grupos octadecilo (n-$C_{18}H_{37}$), octilo, butilo, etilo, metilo, fenilo y ciano. Los soportes más comunes para fase inversa contienen grupos octadecilo, y este soporte puede ser el único disponible en el laboratorio escolar. Si se dispone de algunos soportes potencialmente adecuados, puede ser necesario experimentar con más de uno hasta que se logre una separación aceptable.

Si los solutos tienen peso molecular > 2 000, son solubles en solventes orgánicos y su diámetro molecular es > 30 nm, la Fig. 23-17 sugiere intentar la cromatografía de exclusión molecular. Más adelante se describen con mayor detalle las fases estacionarias para este tipo de separación. Si los solutos tienen peso molecular > 2 000, son solubles en agua pero no iónicos, y tienen diámetro < 30 nm, el árbol de decisión indica usar cromatografía de fase inversa ligada (como C_{18}-sílice) o *cromatografía de interacción hidrófoba.*

La cromatografía de interacción hidrófoba se basa en la interacción de una fase hidrófoba estacionaria con un soluto hidrófobo. (Las sustancias **hidrófobas** son insolubles en agua y no atraen ésta hacia su superficie. Las sustancias **hidrófilas** son solubles en agua y la atraen hacia su superficie.) En la Fig. 23-18 se presentan dos fases estacionarias hidrófobas disponibles en el comercio. La partícula masiva está hecha de polímero de estireno-divinilbenceno (Fig. 23-25) con poros que miden unos 100 nm de diámetro, a través de los cuales pueden difundirse la mayoría de las moléculas. La superficie del polímero está recubierta de muchos grupos fenilo o de poli(etilenglicol), sustancias ambas que pueden interactuar con solutos hidrófobos y constituir de este modo medios para la separación cromatográfica.

El vidrio es un ejemplo de sustancia hidrófila que no es soluble en agua, pero cuya superficie atrae al agua (es mojada por ella). El teflón es un material insoluble cuya superficie hidrófoba no es mojada por el agua.

Solventes

A fin de no degradar costosas columnas de CLAR y minimizar el ruido de fondo en detectores, los solventes utilizados para la CLAR deben ser muy puros. El tubo de entrada al depósito de solvente de la Fig. 23-13 se protege con un filtro de poro fino el cual retiene partículas de polvo mayores de 2 a 5 μm. La muestra y el solvente pueden hacerse pasar por una corta **columna guardia** desechable, con la misma fase estacionaria (a menudo en un soporte pelicular) que la columna analítica, entre el puerto de inyección y esta última. Las impurezas presentes en el solvente y la muestra que son irreversiblemente adsorbidas por la fase estacionaria quedan en la columna guardia, la cual se elimina después de un tiempo. Dado que algunas

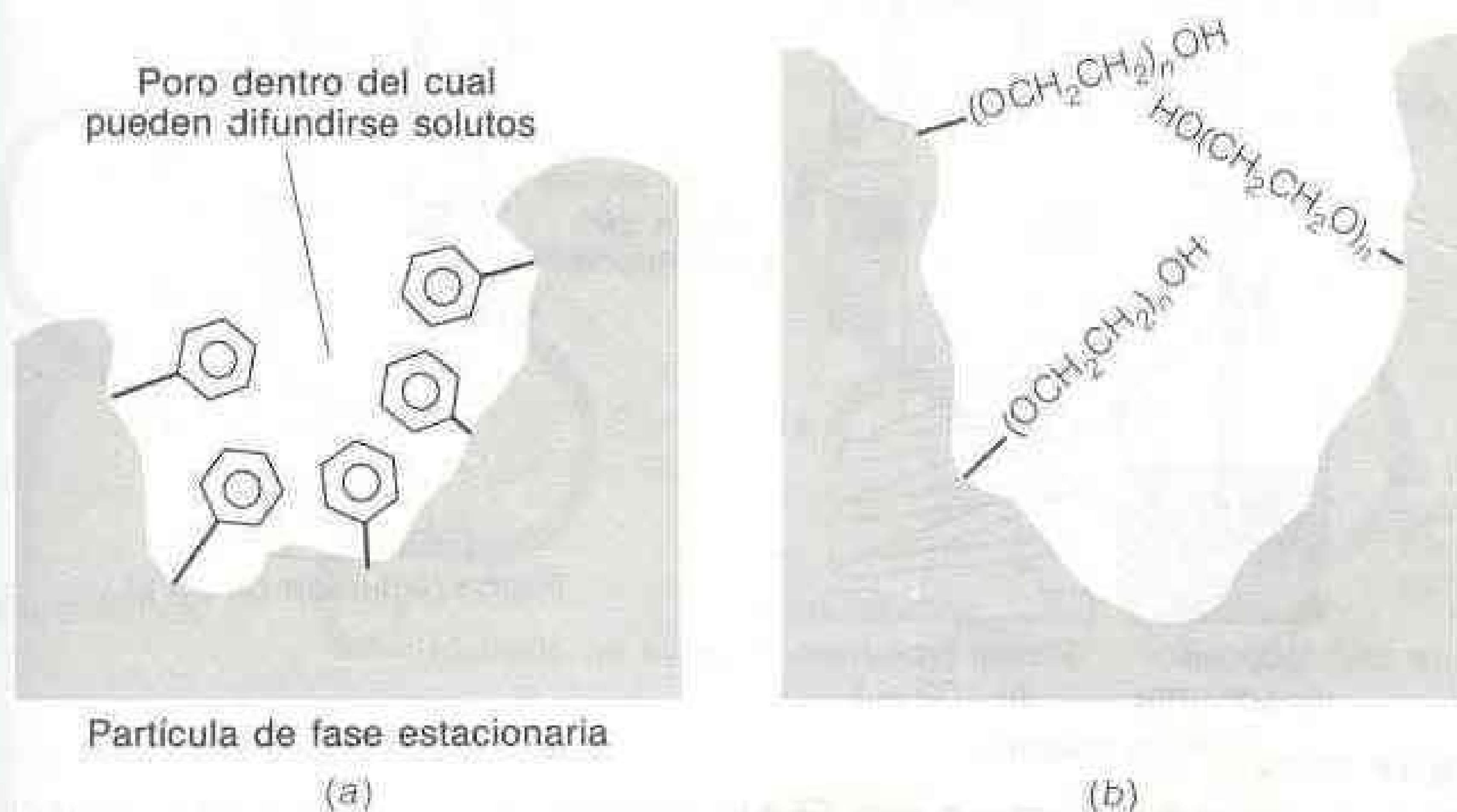


Figura 23-18
Esquema de las fases estacionarias para la cromatografía de interacción hidrófoba.

La elución puede ser

isocrática: un solvente
en gradiente: cambio continuo en la composición del solvente para incrementar la fuerza eluotrópica
escalonada: cambio discontinuo para incrementar la fuerza eluotrópica

impurezas absorben radiación ultravioleta, se requieren solventes puros para reducir la absorbancia de fondo e incrementar la sensibilidad del detector a los analitos. Las burbujas de gas que se forman por cambios de presión o por mezclado de ciertos solventes interfieren en el funcionamiento adecuado de la columna y el detector. En consecuencia, de manera sistemática se eliminan los gases de los solventes por medio de evacuación, ebullición o purga con helio (el cual es muy insoluble) en el cromatógrafo o el sistema de suministro de solvente.

Se dice que la elución con un solo solvente es **isocrática.** Si un solvente no discrimina de manera adecuada entre varios componentes de una mezcla, o si el solvente no produce una elución suficientemente rápida de todos los componentes, puede utilizarse más de un solvente. Simplemente es posible sustituir el solvente B por el solvente A después de un tiempo apropiado. Más a menudo, se realiza un cambio continuo de composición del solvente, lo cual se denomina **elución por gradiente.** En la Fig. 23-19 se muestra un ejemplo de cromatografía de fase inversa en la que se utiliza un gradiente agua-acetonitrilo para eluir una serie de insecticidas a partir de C_{18}-sílice. El aumento en la concentración de acetonitrilo hace que los solutos retenidos fuertemente al principio por la columna se hagan más solubles y se eluyan.

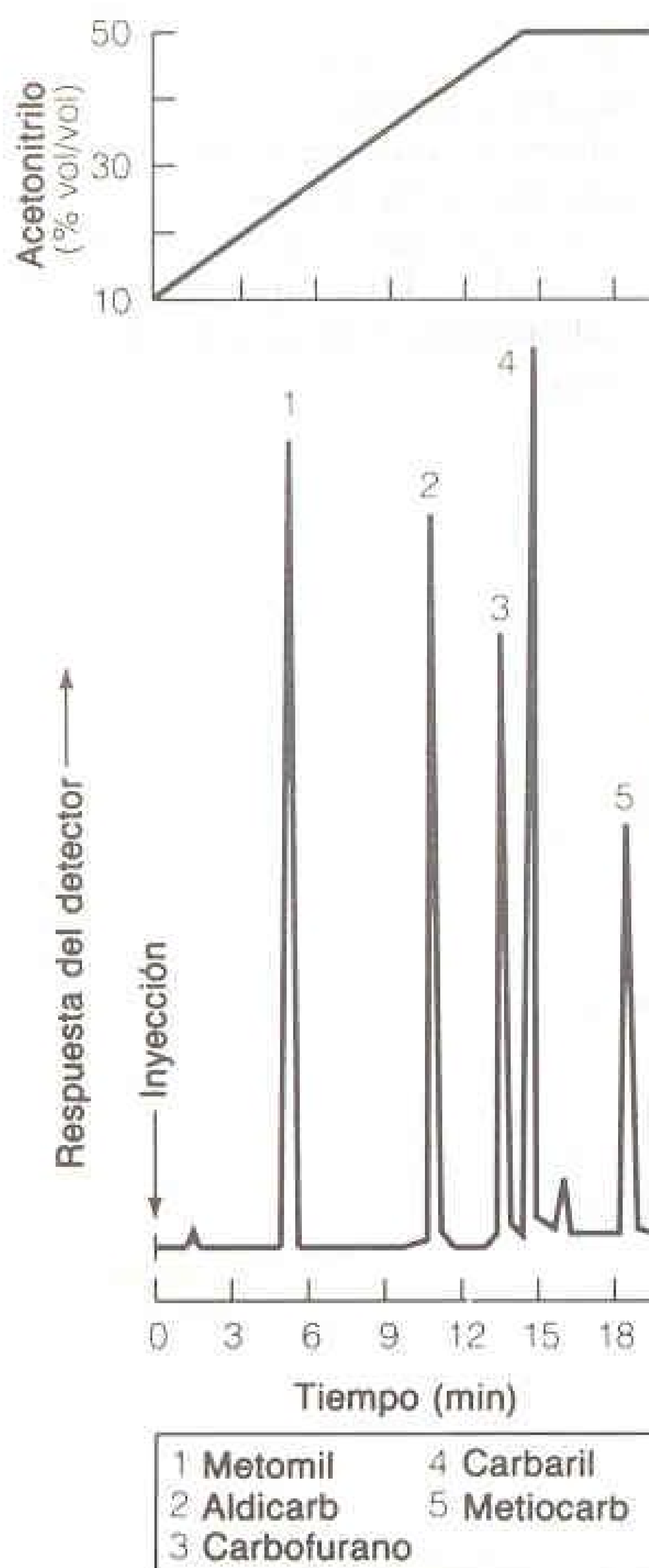


Figura 23-19
Separación por gradiente de fase inversa de los componentes de insecticidas del tipo carbamato, empleando un gasto de 1.6 mL/min en una columna de 15 cm de longitud × 4.6 mm de diámetro que contiene grupos octadecilo en partículas microporosas esféricas de 5 μm de diámetro. La composición del solvente se modificó linealmente de 10 a 50% (vol/vol) de CH_3CN en agua durante los primeros 15 min. [Cortesía de Anspec Company.]

Bombas

La calidad de una bomba es determinada por el grado de estabilidad y reproducibilidad del flujo que genera. En el caso de algunos detectores, las fluctuaciones en el gasto dan por resultado una respuesta oscilante, la cual es ruido que degrada las señales débiles. En la CLAR se utilizan varias bombas distintas, pero aquí sólo se describirá una de pistón diseñada para producir un gasto constante programable hasta de 10 mL/min a presiones hasta de 40 MPa (400 atm).

La bomba de la Fig. 23-20 tiene dos pistones de zafiro con objeto de producir un flujo especialmente uniforme. Del depósito de la izquierda pasa solvente por una válvula electrónica de entrada, sincronizada con el pistón grande y diseñada

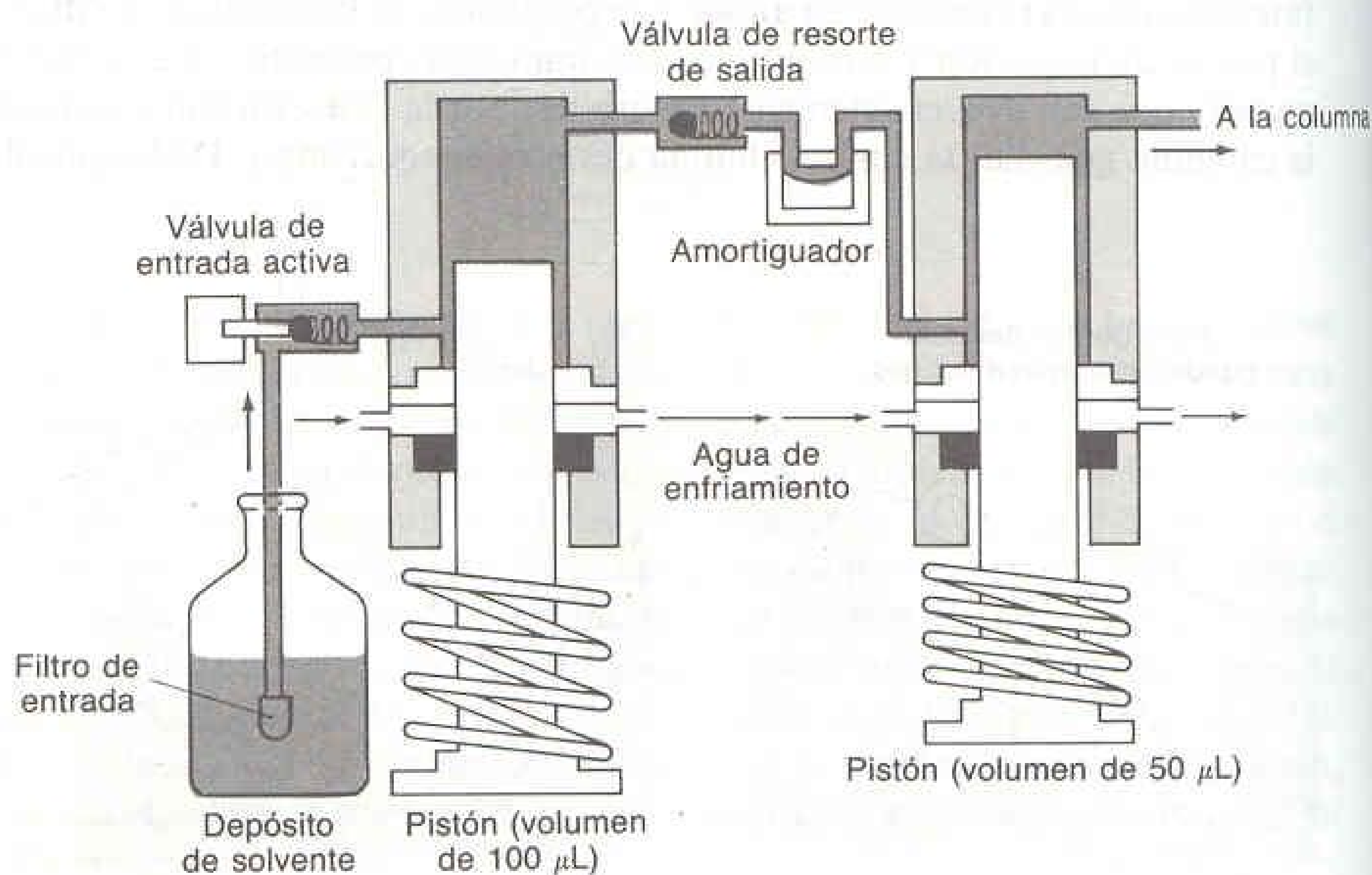


Figura 23-20
Bomba de pistón de alta presión para CLAR. [Cortesía de Hewlett-Packard Company.]

para minimizar la formación de burbujas de vapor de solvente en el tiempo de admisión. La válvula de salida (de resorte) mantiene una presión de salida constante, y el amortiguador reduce aún más las oscilaciones de presión. La parte media del amortiguador puede "absorber" los cambios de presión del sistema contra una presión externa constante. Las oscilaciones de presión en el primero de los pistones son reducidas por expansión volumétrica del amortiguador. Los pulsos de presión suelen ser < 1% de la presión de trabajo. Cuando el pistón mayor absorbe líquido, el menor impulsa líquido hacia el cromatógrafo. Durante la carrera de retroceso del pistón pequeño, el grande impulsa solvente hacia la cámara en expansión del menor. Parte del solvente llena la cámara, mientras que el resto fluye hacia el cromatógrafo. La rapidez de suministro se controla reduciendo los volúmenes de carrera, no la frecuencia. Las pequeñas burbujas que pueden formarse durante el funcionamiento pasan a la columna. La configuración impide que se acumule gas en el mecanismo de bombeo.

Se obtienen gradientes con uno a cuatro solventes suministrando los líquidos a través de una válvula de cuatro vías a baja presión, y luego bombeando la mezcla a alta presión hacia la columna. El proceso se controla electrónicamente y es programable en incrementos de 0.1% (en volumen) en los cuatro canales.

Válvula de Inyección

Si bien se dispone de varios tipos de puertos de inyección de muestra, la válvula de la Fig. 23-21 es una de las más populares. La espira de muestra, intercambiable, es un tubo de acero con diámetro interno estrecho y volumen fijo entre 2 y 1 000 μL. En la posición de carga se utiliza una jeringa para lavar y cargar la espira con muestra nueva a la presión atmosférica. Ocurre un flujo de alta presión desde la bomba hacia la columna por el segmento de válvula abajo a la izquierda. Cuando la válvula se hace girar 60° en sentido antihorario, el contenido de la espira de muestra se inyecta en la columna a alta presión. El inyector, con mango para hacerlo girar, se localiza en el módulo (d) en la Fig. 21-13.

Las muestras deben hacerse pasar por un filtro con tamaño de poro de 0.5 a 2 μm antes de la inyección, a fin de evitar contaminar la columna con partículas, atascar la tubería y dañar la bomba.

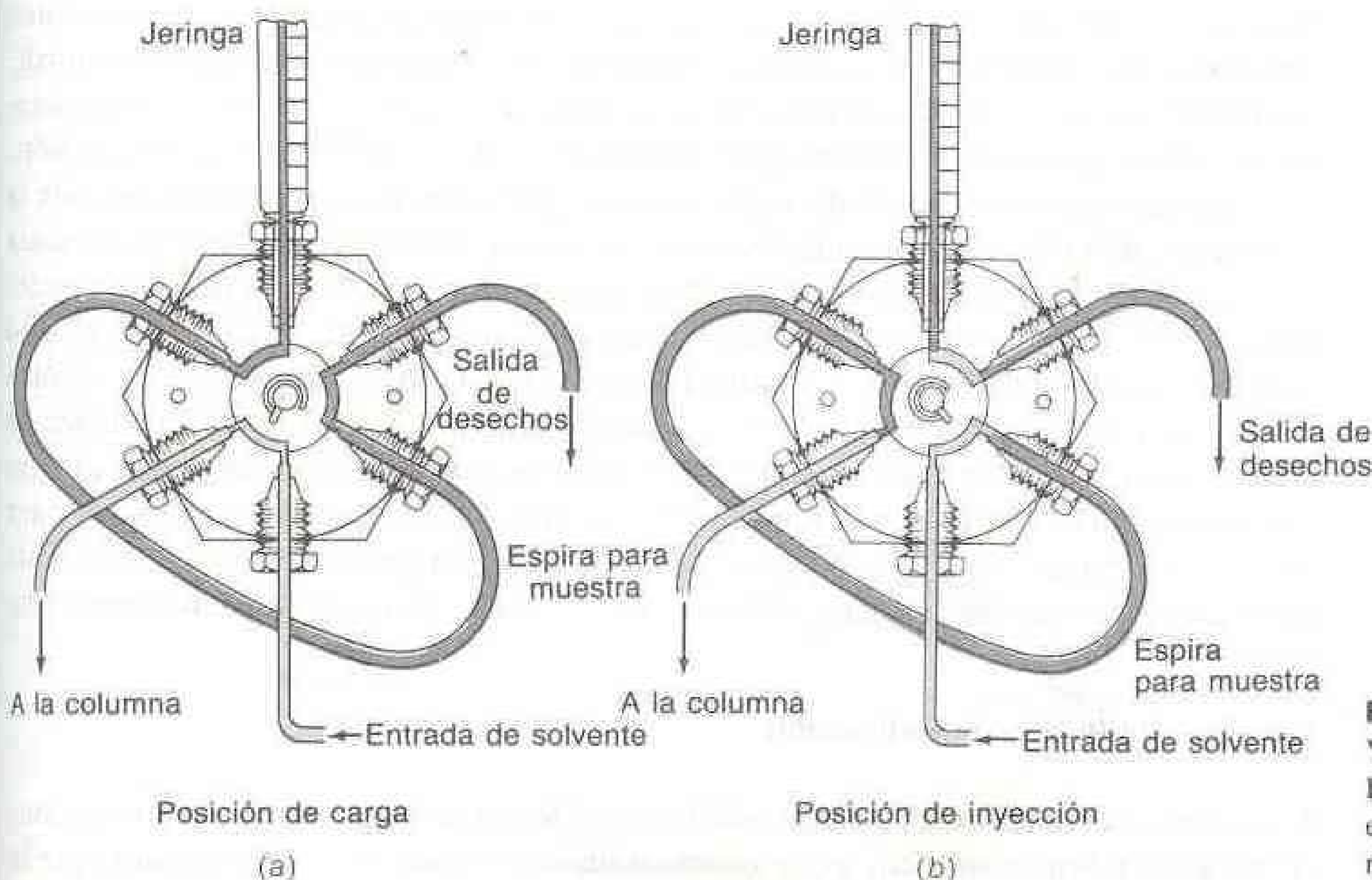


Figura 23-21
Válvula de inyección para CLAR. La espira de muestra, desechable, existe en diversos tamaños de volumen fijo.

Horno para Columna

La columna cromatográfica de la Fig. 23-13 se mantiene a temperatura ambiente. En algunos sistemas, la columna se coloca en un horno cuya temperatura puede regularse a valores entre 30 y 100°C. Al aumentar la temperatura de la columna disminuye la viscosidad del solvente, de modo que se requiere menos presión para obtener un gasto dado, o se obtiene mayor gasto a una presión dada. El aumento en la temperatura también reduce el volumen de retención de los solutos y modifica la selectividad de la columna para distintos solutos. La eficiencia de la columna aumenta (menor altura de plato) a alta temperatura porque se eleva la rapidez de difusión en ambas fases, lo cual da por resultado una mayor rapidez de equilibrio entre fases.

Detectores

Un detector ideal es sensible a bajas concentraciones de cualquier analito, da una respuesta lineal (señal proporcional a la concentración de analito) en un amplio intervalo de concentraciones, y genera un ensanchamiento nulo de los picos de elución. Asimismo debe ser insensible a los cambios de temperatura y de composición del solvente. Para evitar el ensanchamiento de los picos, la celda de flujo del detector debe tener pequeño volumen (20% o menos) comparado con el ancho del pico cromatográfico. Son comunes volúmenes de celda de 1 a 20 μL. La presencia de burbujas de gas en el detector es una importante fuente de ruido, por lo que suele eliminarse el gas disuelto en los solventes antes de utilizarlos. Puede aplicarse contrapresión al detector para evitar que se formen burbujas a causa del decremento de la presión a la salida de la columna.

Intervalo lineal: intervalo de concentración del analito en el que la respuesta del detector es proporcional a la concentración.

Intervalo dinámico: intervalo en el cual el detector responde de cualquier manera (no necesariamente lineal) a los cambios en la concentración del analito.

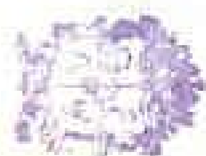
Límite de detección: concentración de analito que produce una relación señal-ruido de 2 (Fig. 21-19).

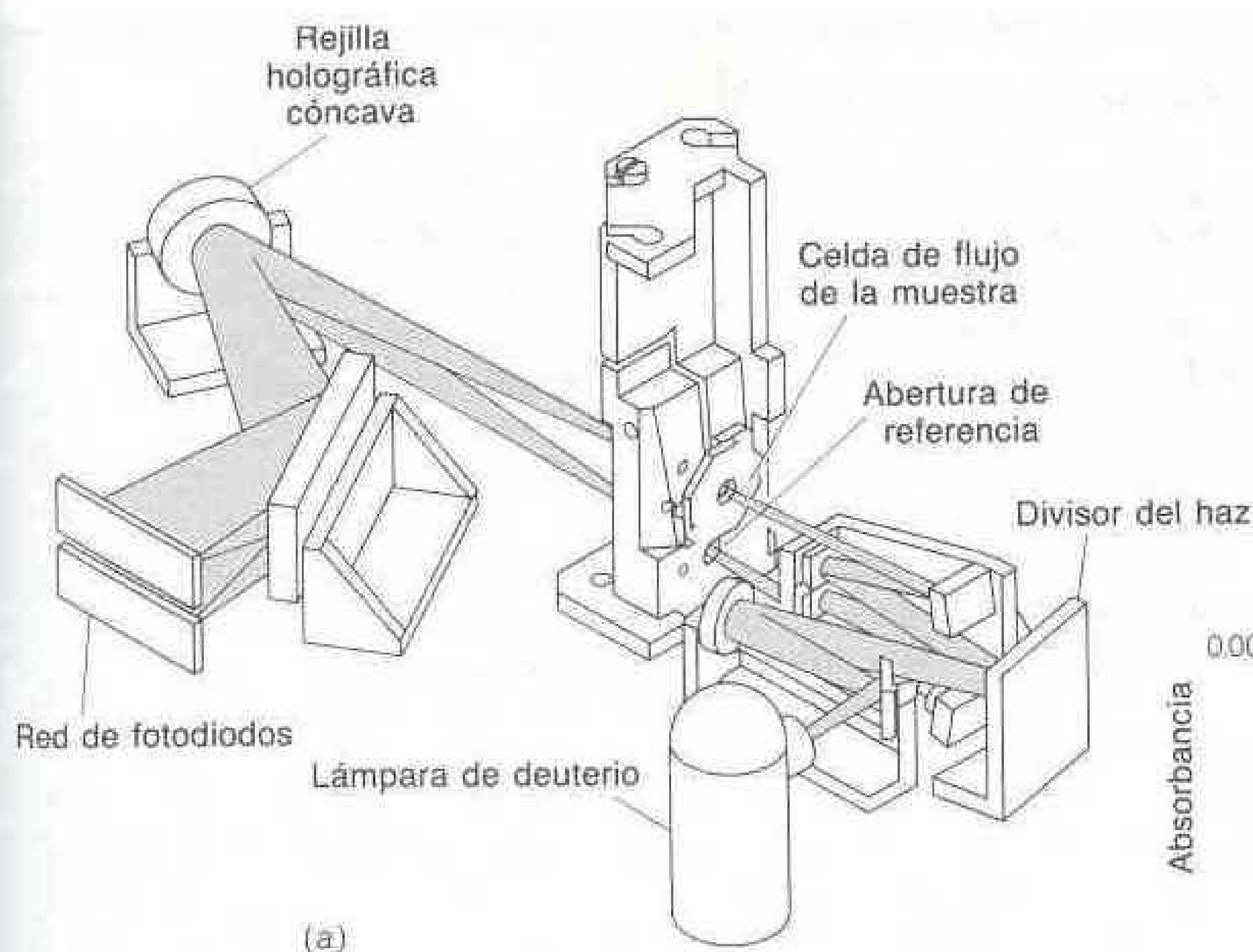
Detector de Ultravioleta

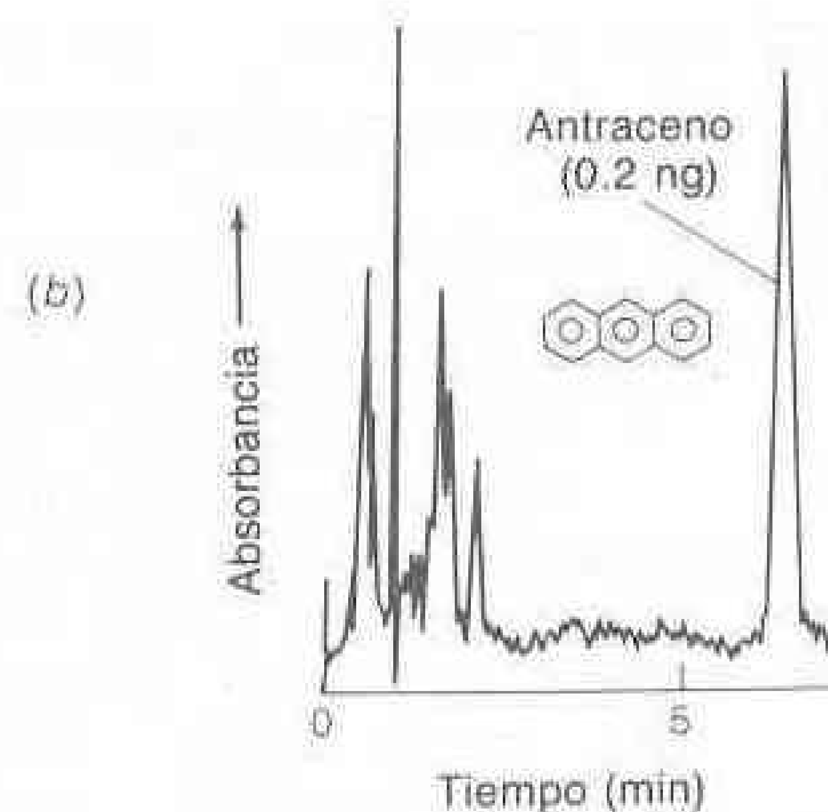
El detector de ultravioleta es el más utilizado en CLAR, porque muchos solutos absorben dicha radiación y ese detector es bastante sensible a ella. La celda de flujo de la Fig. 23-12 es muy común; un volumen típico es de 10 μL para un trayecto de 1 cm. En el sistema más simple se emplea la emisión intensa a 254 nm de una lámpara de mercurio y detección a una sola longitud de onda. En instrumentos más versátiles se utilizan una lámpara de deuterio y un monocromador para mediciones a longitud de onda variable. Esto permite al detector responder a compuestos que no absorben fuertemente a 254 nm pero que lo hacen en alguna otra región. Los detectores de alta calidad proporcionan intervalos de absorbancia en toda la escala desde 0.005 hasta 3 unidades de absorbancia. Esto significa que en la escala más sensible, una absorbancia de 0.005 daría una señal de 100%. El ruido es alrededor de 1% de la escala completa en el intervalo más sensible. El intervalo lineal comprende cinco órdenes de magnitud de concentración de soluto (lo cual es otra forma de decir que se cumple la ley de Beer en este intervalo). Los detectores de ultravioleta son satisfactorios para la elución en gradiente con solventes que no absorben. En el sistema de la Fig. 23-22 se utiliza un montaje de fotodiodos para registrar el espectro completo de cada soluto conforme pasa por el detector. Este sistema incluso puede buscar el máximo de absorbancia de cada soluto conforme se eluye.

Detector de Índice de Refracción

El detector de índice de refracción es lo más cercano a un detector universal (responde a casi cualquier soluto), pero su sensibilidad es unas mil veces menor que la







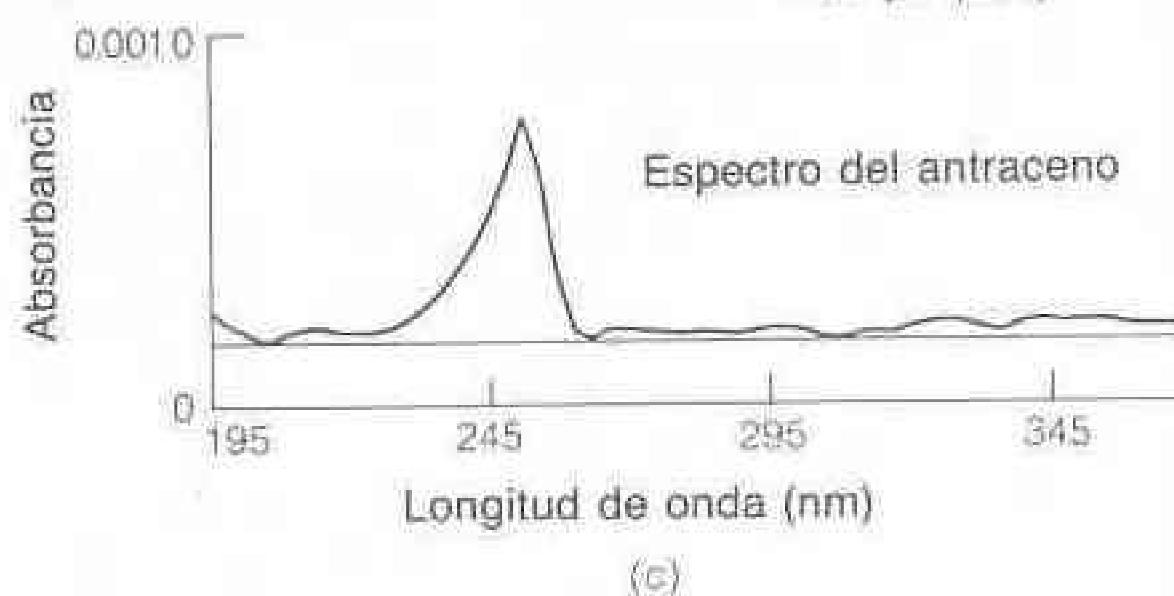


Figura 23-22
Detector de ultravioleta a base de red de fotodiodos para CLAR. (a) En el sistema óptico de doble haz se utiliza un policromador de rejilla, una red de diodos para el espectro de la muestra, y otro montaje de diodos para el espectro de referencia. (b) Cromatografía de fase inversa (con C_{18}-sílice) de una muestra que contiene 0.2 ng de antraceno, con detección por red de diodos a 250 nm. La absorbancia de escala completa es de 0.001. (c) Espectro del antraceno, registrado a la salida de la columna. [Cortesía de Perkin-Elmer Corp.] Las redes de fotodiodos se describen en la Secc. 20-2.

de un detector de ultravioleta, y no es útil para la elución en gradiente. En la Fig. 23-23 se ilustra el principio de funcionamiento de un detector de índice de refracción del tipo deflector. La celda tiene dos compartimientos triangulares con volumen de 5 a 10 μL, por los cuales pasa un solvente puro de referencia o eluato de la columna. La luz de una lámpara de tungsteno se colima (sus rayos se hacen paralelos) y se filtra para eliminar la radiación infrarroja, que calentaría la muestra. Con solvente puro en ambos compartimientos, la luz incidente pasa por la celda, y la placa de refracción ("deflector") la dirige hacia el centro de la fotocelda del

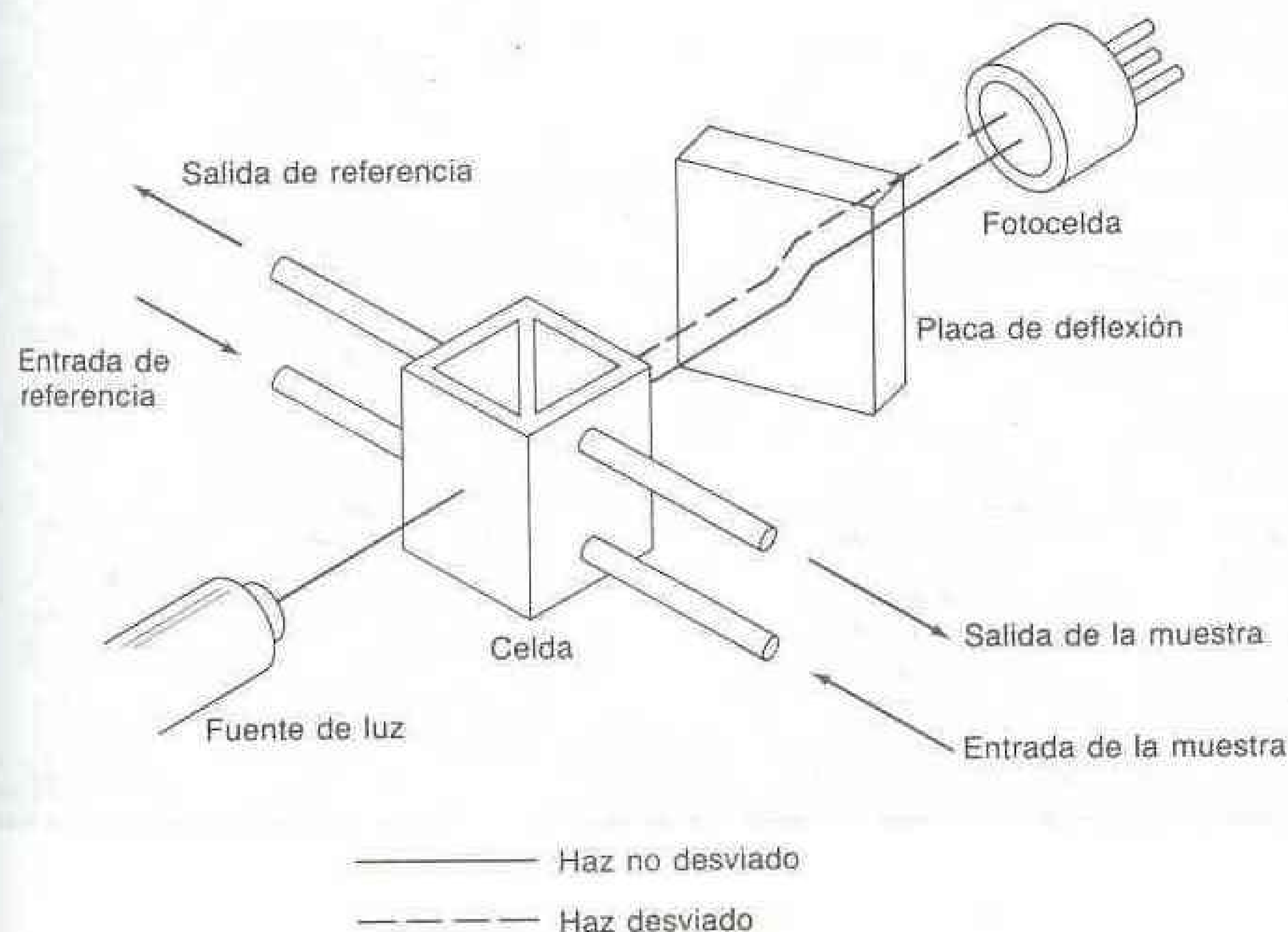
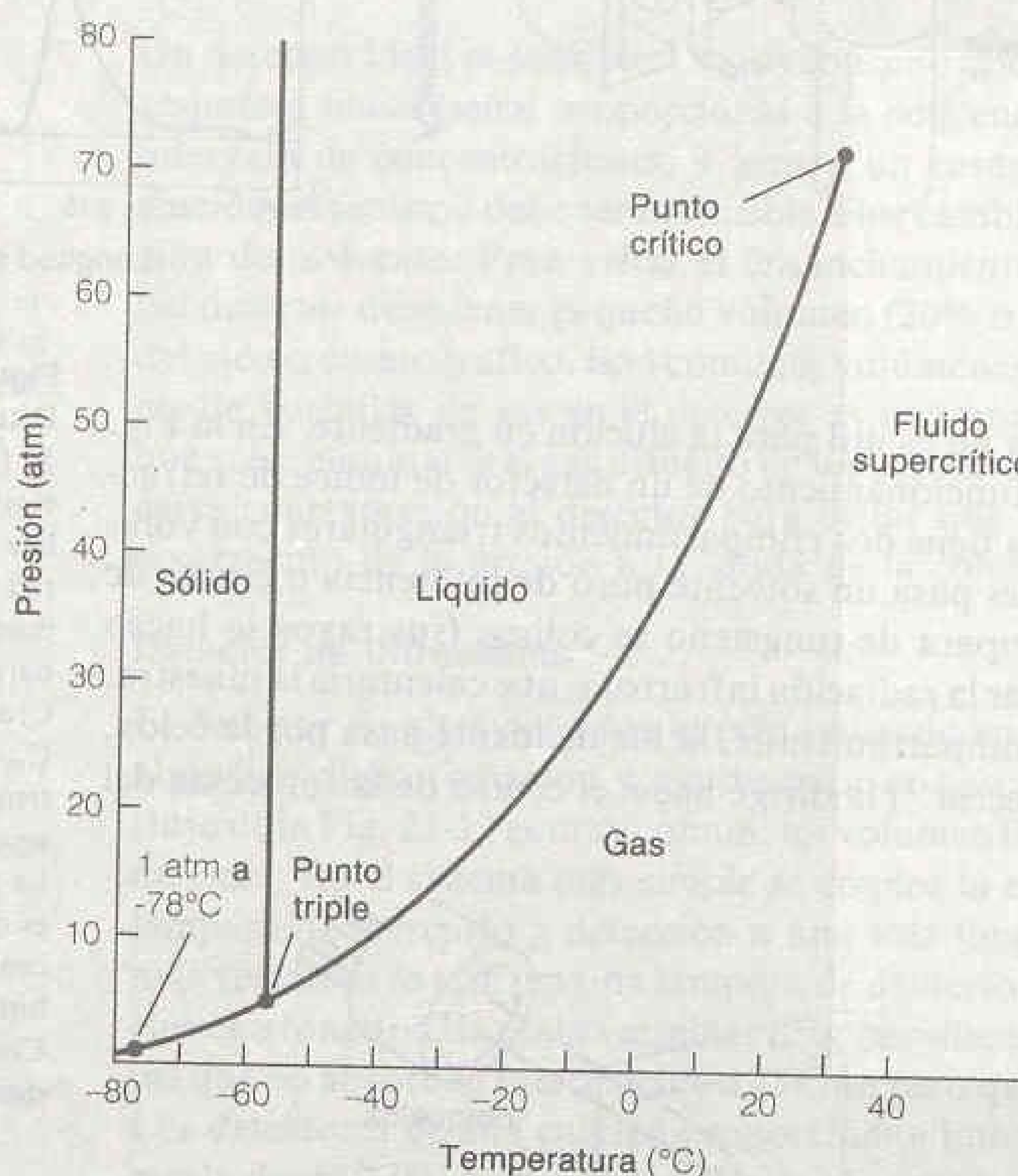


Fig. 23-23
Detector de índice de refracción tipo "deflector".

Recuadro 23-3 CROMATOGRAFÍA DE FLUIDO SUPERCRÍTICO

Esta técnica llena un vacío entre las cromatografías de gases y de líquidos, porque el solvente es un fluido con propiedades intermedias entre las de los gases y los líquidos. Consideremos el diagrama de fases que se ilustra para el dióxido de carbono. A una temperatura de −78°C, el CO_2 sólido (hielo seco) está en equilibrio con el CO_2 gaseoso a 1 atm. Se dice que el sólido se *sublima* (pasa de la fase sólida a la gaseosa sin pasar por la líquida). Por encima de la temperatura del punto triple, de −56.6°C, existe una fase líquida. Para cada temperatura mayor que ésta, existe una presión a la cual el líquido y el vapor coexisten como fases separadas. Por ejemplo, a 0°C, el líquido está en equilibrio con el gas a 34.4 atm. Si se asciende por la línea divisoria gas-líquido, siempre existen dos fases hasta que se alcanza el *punto crítico* a 31.3°C y 72.9 atm. *Por encima de esta temperatura, sólo existe una fase, cualquiera que sea la presión*. Se llama a esta fase **fluido supercrítico.** Sus valores de densidad y viscosidad son intermedios entre los del gas y el líquido, al igual que su capacidad de actuar como solvente. En la tabla se presentan las constantes críticas para algunos compuestos.

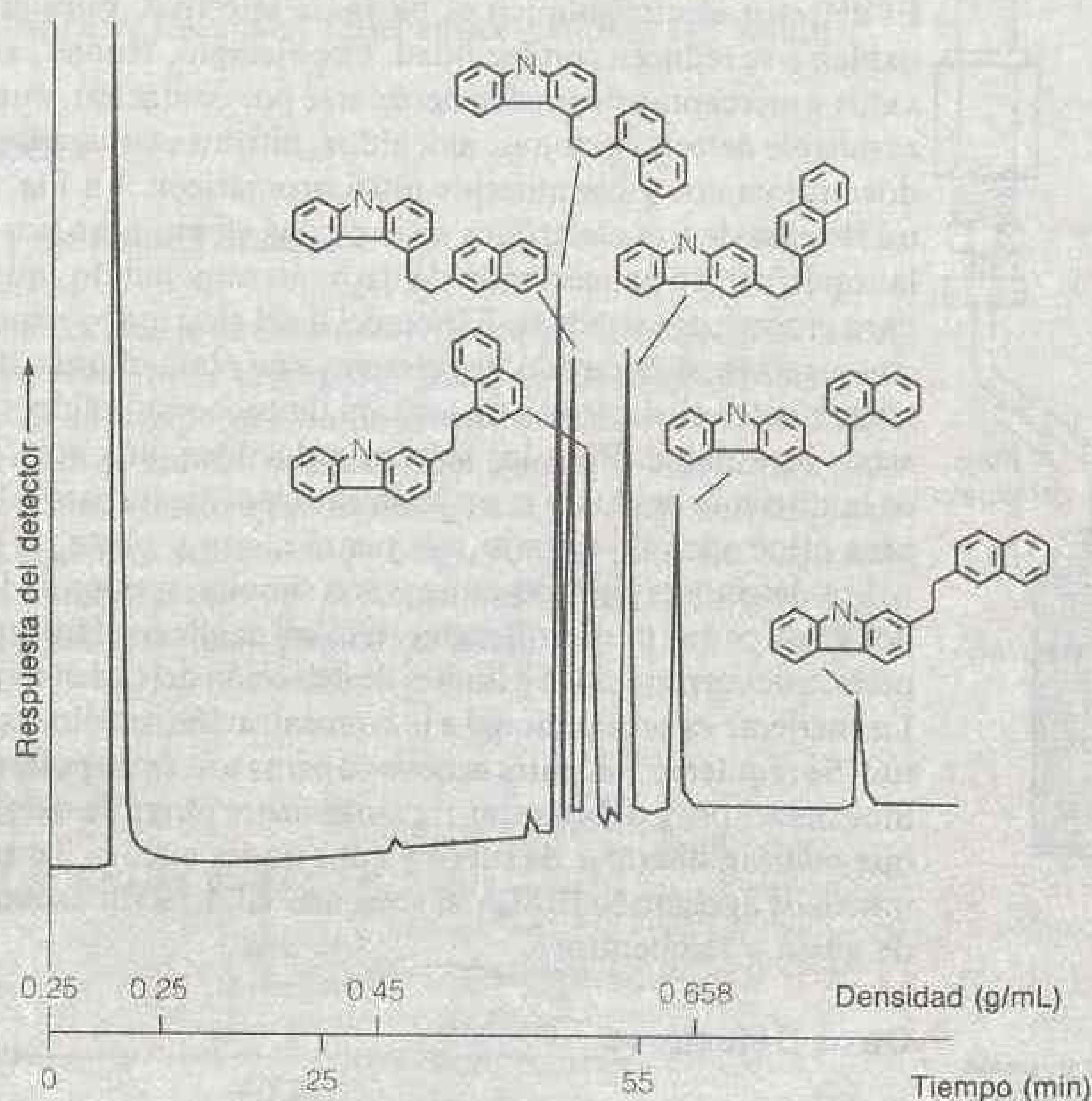


Constantes críticas

Compuesto	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)	Densidad crítica (g/mL)
Dióxido de carbono	31.3	72.9	0.448
Amoniaco	132.3	11.3	0.24
Agua	374.4	226.8	0.344
Metanol	240.5	78.9	0.272
Éter dietílico	193.6	36.3	0.267

La cromatografía con fluido supercrítico como solvente tiene mayor rapidez y resolución que la cromatografía de líquidos, debido a los mayores coeficientes de difusión de los solutos en los fluidos supercríticos que en los líquidos. (Sin embargo, la rapidez y la resolución son menores que en la cromatografía de gases.) A diferencia de los gases, los fluidos supercríticos pueden disolver solutos no volátiles. Cuando se elimina la presión sobre la solución supercrítica, el solvente se convierte en gas rápidamente, lo cual deja al soluto en la fase gaseosa para una fácil detección. Hasta la fecha, el dióxido de carbono ha sido el fluido supercrítico elegido para la cromatografía, debido a que es compatible con el versátil detector de ionización de flama de la cromatografía de gases, tiene baja temperatura crítica y no es tóxico. Por desgracia, no es un solvente particularmente adecuado para solutos muy polares o de alto peso molecular.

El equipo para la cromatografía de fluido supercrítico es similar al de la CLAR, pero las columnas son más parecidas a las de la cromatografía de gases. Son típicas las columnas tubulares abiertas con diámetro de 50 μm y longitud de 10 a 20 m. Se requiere una fase estacionaria ligada, de modo que no se disuelva en el solvente. La mayoría de los detectores compatibles con CLAR o cromatografía de gases son útiles, pero los más comunes son los de ionización de flama o de absorción de ultravioleta. En la CLAR, la fuerza eluotrópica aumenta por elución en gradiente, y en la cromatografía de gases, por aumento de la temperatura. En la cromatografía de fluido supercrítico ese efecto se logra incrementando la *densidad* del solvente (lo cual se obtiene elevando la presión). El cromatograma que sigue ilustra la elución por gradiente de densidad.



Cromatograma de fluido supercrítico en columna capilar de compuestos aromáticos con CO_2 empleando elución en gradiente de densidad a 140°C. [Tomado de R. D. Smith, B. W. Wright y C. R. Yonker, *Anal. Chem.*, **60**, 1323A (1988).]

En la Secc. 20-1 se describe la relación entre ángulo de refracción e índice de refracción.

detector. Cuando circula soluto con índice de refracción distinto del propio del solvente, el haz se desvía del centro de la fotocelda y la señal de salida del detector cambia.

Existen diseños más elaborados, pero todos se basan en la diferencia de índice de refracción entre solvente puro y solvente más soluto. En la elución en gradiente es imposible acoplar de manera exacta la muestra y la referencia, de modo que para esta aplicación son imprácticos los detectores de índice de refracción. Estos detectores son sensibles a los cambios de presión y temperatura. Por tanto, el gasto debe ser estable (puesto que los cambios en el gasto representan cambios de presión) y la temperatura debe ser constante en $\approx 0.01°C$. Dada su baja sensibilidad, no son útiles para el análisis de trazas. Tienen asimismo un intervalo lineal pequeño, que cubre sólo un factor de 500 en la concentración de soluto. El principal atractivo del detector de índice de refracción radica en su respuesta casi universal a todos los solutos, como carbohidratos y polímeros alifáticos con escasa absorción en el ultravioleta.

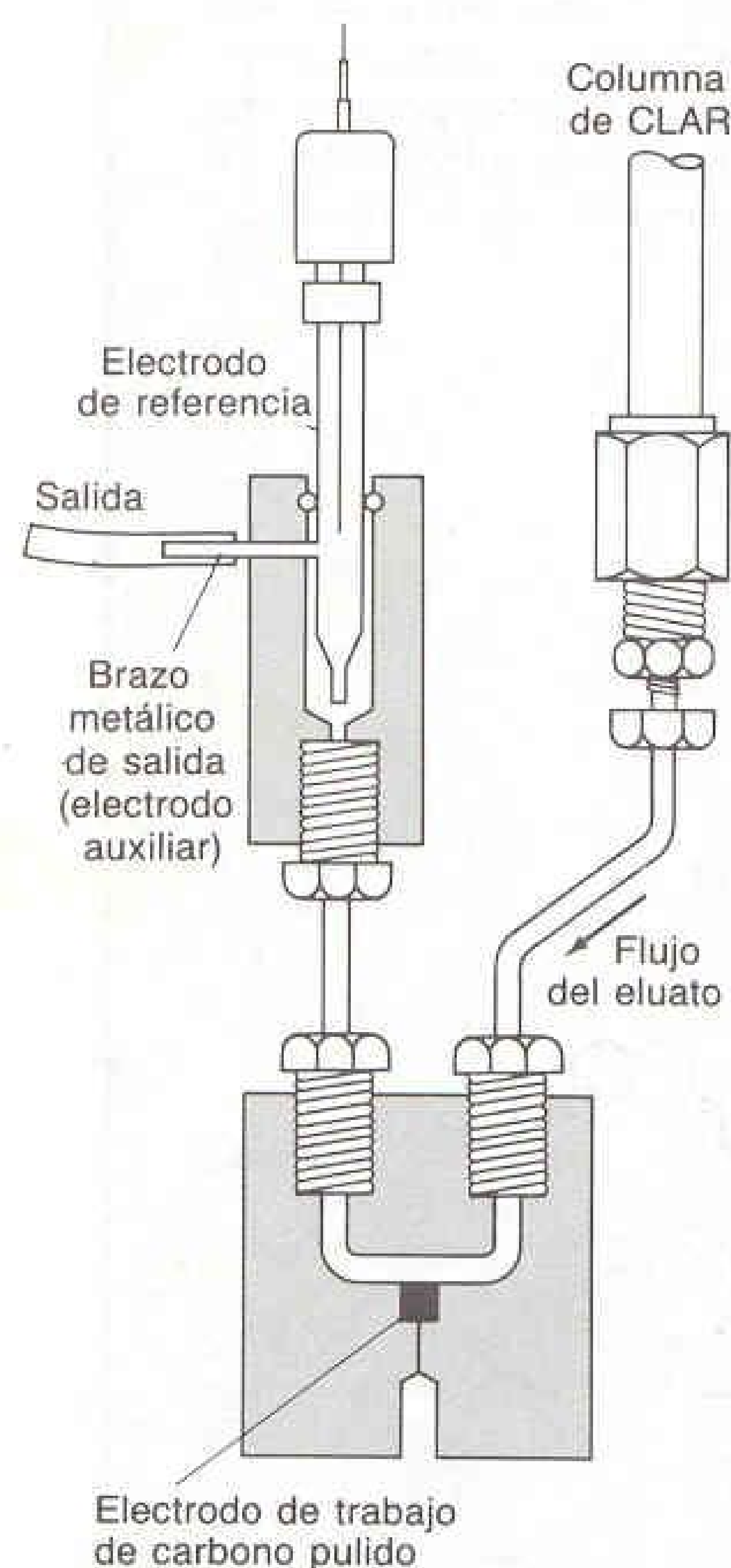


Figura 23-24
Vista en corte transversal de un detector electroquímico. Una capa fina de eluato pasa sobre la superficie superior del electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar es el brazo lateral metálico hueco en el puerto de salida a la izquierda. [Cortesía de Bioanalytical Systems.]

Detector Electroquímico

El detector electroquímico es bastante selectivo, porque sólo ciertos analitos se oxidan o se reducen con facilidad. Por ejemplo, fenoles, aminas aromáticas, peróxidos y mercaptanos pueden detectarse por oxidación, mientras que por reducción es posible detectar cetonas, aldehídos, nitrilos conjugados, compuestos halogenados aromáticos y compuestos nitro aromáticos. La Fig. 23-24 es el esquema de un sistema de tres electrodos en el cual el eluato pasa por un canal estrecho sobre la superficie de un electrodo de carbono muy pulido, que se utiliza comúnmente para productos oxidables. El potencial del electrodo se mantiene a un valor elegido con respecto al electrodo de referencia de plata-cloruro de plata, y se mide la corriente entre el electrodo de trabajo de carbono pulido y el electrodo auxiliar de acero inoxidable. Para los solutos reducibles, una gota de mercurio suspendida en la corriente de eluato es un buen electrodo de trabajo. Otros materiales comunes para electrodos de trabajo son platino, oro y pasta de carbono.

Los detectores electroquímicos son simples, y extremadamente sensibles a aquellos analitos que pueden detectar. Es fácil medir corrientes del orden de los nanoamperes, que corresponden a límites de detección del orden de picogramos por mililitro. La corriente es proporcional a la concentración de soluto en seis órdenes de magnitud. Se requieren solventes acuosos u otros solventes polares que contengan electrólitos disueltos, y deben estar rigurosamente libres de oxígeno. Los iones metálicos que podrían liberarse de tubos y conexiones pueden hacerse electroquímicamente inactivos agregando EDTA al solvente. El detector es muy sensible a los cambios de gasto y temperatura.

Otros Detectores

Los *detectores de fluorescencia* son especialmente sensibles, pero responden sólo a la muy limitada gama de analitos que fluorescen. Para incrementar la aplicabilidad de los detectores de fluorescencia y electroquímicos, es posible unir a los analitos deseados grupos químicos que sean fluorescentes o electroactivos. Esta **derivación** puede realizarse en la mezcla antes de la cromatografía, o agregando reactivos al eluato entre la columna y el detector (lo que se denomina *derivación poscolumna*). Otros detectores de especies iónicas se basan en *electrodos selectivos de iones y medición de la conductividad*. Técnicas como *emisión atómica de plasma acopla-*

do inductivamente, espectrometría de masa y espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier tienen diversas aplicaciones en detectores para CLAR. El *detector de ionización de flama* de la cromatografía de gases (Secc. 23-1), muy sensible, puede adaptarse a la CLAR depositando continuamente el eluato en un alambre móvil que lo lleva a la flama. Cuando el alambre se desplaza entre la columna y el detector el solvente se evapora, lo cual permite que al detector sólo lleguen solutos no volátiles. La *dispersión de luz laser de bajo ángulo* es particularmente útil para detectar polímeros de alto peso molecular en cromatografía de exclusión molecular, y para caracterizar la distribución por tamaño de molécula. En la Tabla 23-6 se comparan algunos detectores comunes.

23-4 CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La cromatografía de intercambio iónico se basa en el equilibrio de los iones de soluto entre el solvente y los sitios fijos cargados de la fase estacionaria (Fig. 22-10 y Lámina 18). En los **intercambiadores aniónicos**, los grupos con carga positiva están unidos covalentemente a la fase estacionaria. Los aniones del soluto son atraídos hacia estos sitios. Los **intercambiadores catiónicos** contienen sitios con carga negativa unidos covalentemente, los cuales retienen los cationes del soluto.

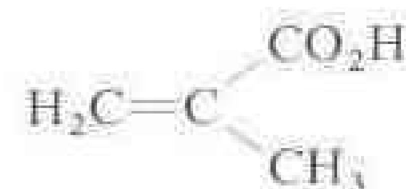
Los intercambiadores de *aniones* contienen grupos *positivos* fijos.

Los intercambiadores de *cationes* contienen grupos *negativos* fijos.

Intercambiadores de Iones

Resinas de Poliestireno y de Ácido Poliacrílico

Las **resinas** son pequeñas partículas orgánicas amorfas (no cristalinas). Las resinas de poliestireno para intercambio iónico se preparan por copolimerización de estireno y divinilbenceno (Fig. 23-25). El contenido de divinilbenceno varía de 1 a 16% para incrementar la cantidad de **enlaces cruzados** del polímero hidrocarbonado insoluble. Los anillos bencénicos pueden modificarse para producir una resina de intercambio catiónico, con grupos sulfonato ($—SO_3^-$), o una resina de intercambio aniónico, con grupos amonio ($—NR_3^+$). Si se usa ácido metracrílico en lugar de estireno, se obtiene un polímero con grupos carboxilo.



Ácido metacrílico

Tabla 23-6
Comparación de detectores comerciales para CLAR

Detector	Límite de detección† aproximado	¿Util con gradiente?
De ultravioleta	0.1-1	sí
De índice de refracción	100-1 000	no
Electroquímico	0.01-1	no
De fluorescencia	0.001-0.01	sí
Conductividad	0.5-1	no
Espectrometría de masa	0.1-1	sí
De infrarrojo de transformada de Fourier	1 000	sí

† Límites de detección tomados de E. W. Young y R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, **58**, 1237A (1986).

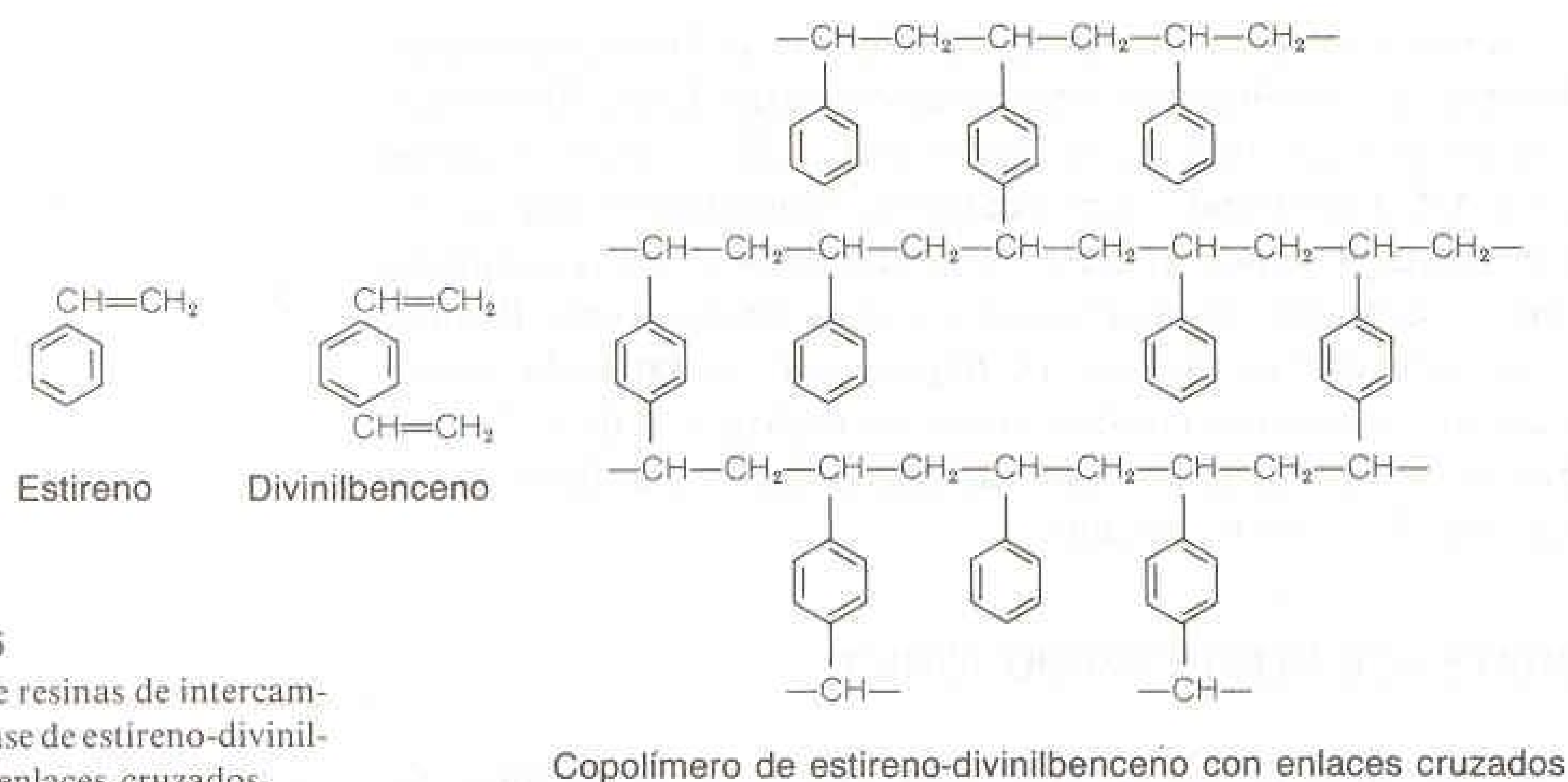
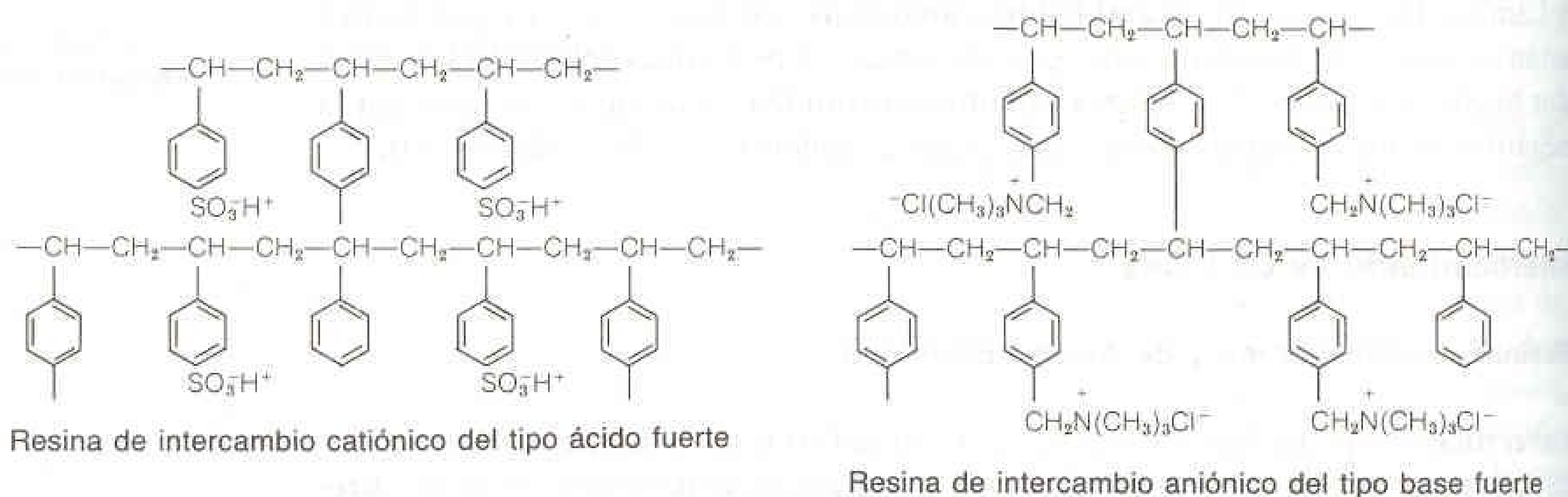


Figura 23-25
Estructuras de resinas de intercambio iónico a base de estireno-divinilbenceno con enlaces cruzados.



Los intercambiadores iónicos se clasifican generalmente en las categorías de ácidos o bases, fuertes o débiles, como se indica en la Tabla 23-7. Los grupos sulfonato ($—SO_3^-$) de las resinas de tipo ácido fuerte permanecen ionizados aun en soluciones fuertemente ácidas. Los grupos carboxilo ($—CO_2^-$) de las resinas de tipo ácido débil se protonan a un pH aproximado de 4 y pierden su capacidad de intercambio iónico. Los grupos amonio cuaternario ($—CH_2NR_3^+$), de tipo ''base fuerte'', permanecen catiónicos en todos los valores de pH y funcionan como intercambiadores aniónicos. Los intercambiadores aniónicos del tipo ''base débil'', como los grupos amonio terciario ($—CH_2NHR_2^+$), se desprotonan en soluciones moderadamente básicas y pierden su capacidad de intercambiar aniones.

Intercambiadores catiónicos tipo ácido fuerte: RSO_3^-
Intercambiadores catiónicos tipo ácido débil: RCO_2^-
Intercambiadores aniónicos tipo ''base fuerte'': RNR'^+_3
Intercambiadores aniónicos tipo base débil: RNR''_2H^+

El grado de formación de enlaces cruzados se indica con la notación ''-XN'' después del nombre de la resina. Por ejemplo, la resina Dowex 1-X4 contiene 4% de divinilbenceno, y la Bio-Rad AG 50W-X12 contiene 12% de divinilbenceno. La resina se vuelve más rígida y menos porosa conforme aumenta la cantidad de enlaces cruzados. Las resinas con bajo grado de formación de dichos enlaces permiten que se alcance con rapidez el equilibrio del soluto entre el interior y el exterior de las partículas. Además, las resinas con bajo grado de formación de enlaces cruzados se hinchan en el agua. Esto reduce tanto la densidad de sitios disponibles para el intercambio iónico como la selectividad de la resina para iones diferentes. Las resinas con mayor grado de formación de enlaces cruzados presentan mayor hinchamiento, así como capacidad de intercambio y selectividad, aunque requieren tiempos de equilibrio más largos.

Tabla 23-7
Resinas de intercambio iónico

Tipo de resina	Composición química	Forma comercial ordinaria	Nombres comerciales comunes: Rohm & Hass	Nombres comerciales comunes: Dow Chemical	Selectividad	Estabilidad térmica
Intercambiador catiónico tipo ácido fuerte	Grupos sulfónico unidos a copolímero de estireno y divinilbenceno	$\phi—SO_3^-H^+$	Amberlite	Dowex	$Ag^+ > Rb^+ > Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$	Adecuada hasta 150°C
Intercambiador catiónico tipo ácido débil	Grupos carboxílico unidos a copolímero de acrílico y divinilbenceno	$R—COO^-Na^+$	Amberlite	—	$H^+ \gg Ag^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ $H^+ \gg Fe^{2+} > Ba^{2+}$ $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	Adecuada hasta 100°C
Intercambiador aniónico tipo base fuerte	Grupos amonio cuaternario unidos a copolímero de estireno y divinilbenceno	$[\phi—CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$	Amberlite	Dowex	I^- > fenolato$^-$ > $HSO_4^- > ClO_3^- > NO_3^- > Br^- > CN^- > HSO_3^- > NO_2^- > Cl^- > HCO_3^- > IO_3^- > HCOO^-$ > acetato$^-$ > $OH^- > F^-$	En la forma OH^-, adecuada hasta 50°C. En la forma Cl^- y otras, adecuada hasta 150°C
Intercambiador aniónico tipo base débil	Grupos polialquilamina unidos a copolímero de estireno y divinilbenceno	$[\phi—NH(R)_2]^+Cl^-$	Amberlite	Dowex	ϕSO_3H > cítrico > $CrO_3 > H_2SO_4$ > tartárico > oxálico > $H_3PO_4 > H_3AsO_4 > HNO_3 > HI > HBr > HCl > HF > HCO_2H > CH_3CO_2H > H_2CO_3$	No se dispone de información amplia; tentativamente limitada a 65°C

Fuente: Adaptado de J. X. Khym, *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology* (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1974).

El tamaño de poro de las resinas de poliestireno y de ácido poliacrílico limitan su uso a moléculas con peso molecular menor de 500. Moléculas más grandes no pueden penetrar en estas resinas. Asimismo, la densidad de carga de estos intercambiadores es tan alta que moléculas grandes con muchos grupos cargados pueden quedar unidas a la resina de manera irreversible.

Celulosa, Dextrán e Intercambiadores Relacionados

Estos derivados de polisacáridos poseen mayores tamaños de poro y menor densidad de grupos cargados. Son adecuados para el intercambio iónico de macromoléculas, como las proteínas. Celulosa y dextrán son polímeros de glucosa. El segundo, con enlaces cruzados de glicerina, se vende con el nombre de Sephadex (Fig. 23-26). Otros intercambiadores iónicos macroporosos se basan en el polisacárido agarosa y en la poliacrilamida.

Puesto que el dextrán y sus similares son mucho más blandos que las *resinas* de poliestireno, se les denomina **geles**.

Véase en la Fig. 23-32 la estructura de la poliacrilamida.

En la Tabla 23-8 se presentan los grupos funcionales cargados más comunes que se unen químicamente a algunos de los grupos hidroxilo de los polisacáridos. El nombre Sephadex DEAE, por ejemplo, se refiere a un Sephadex de intercambio aniónico que contiene grupos dietilaminoetilo.

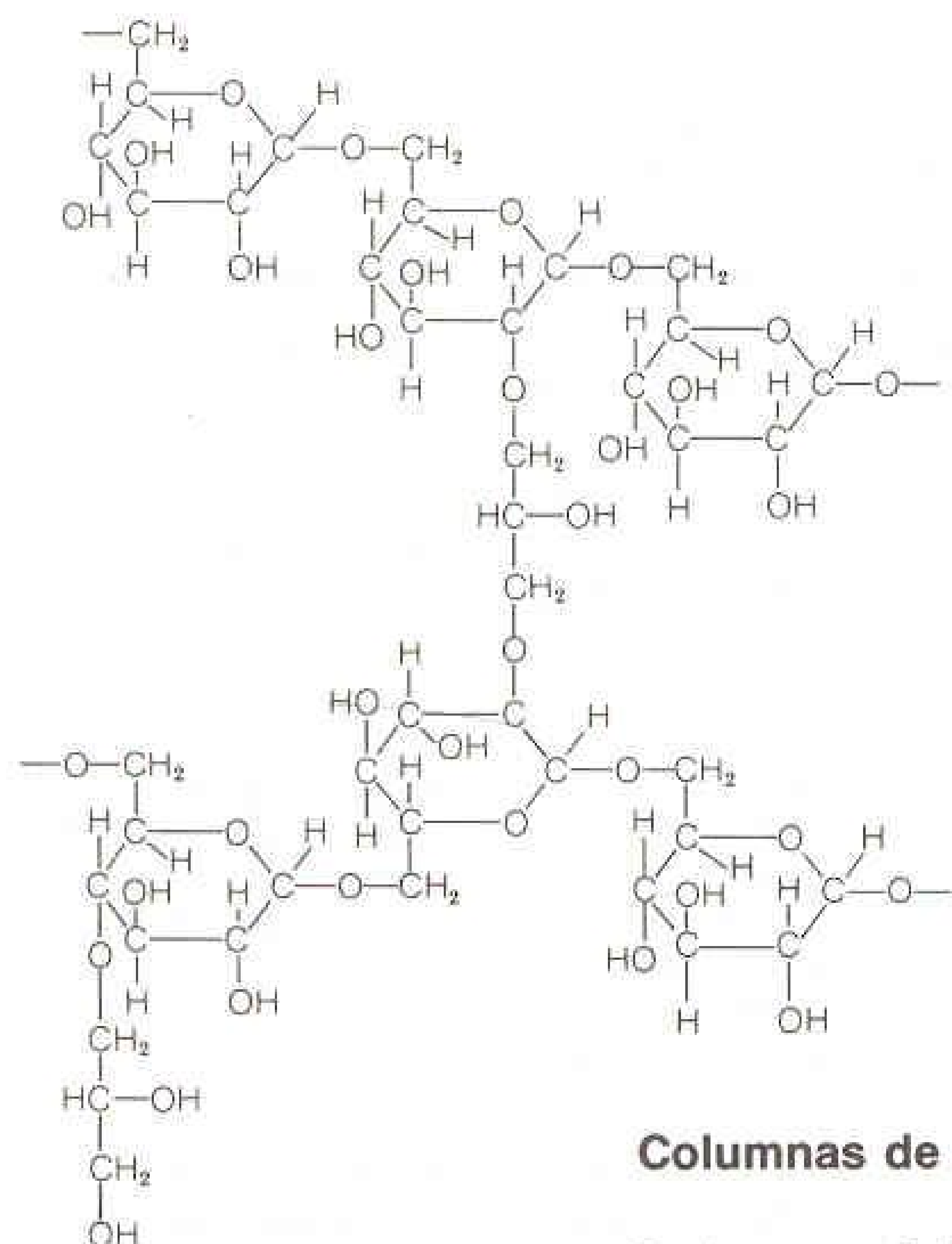


Figura 23-26
Estructura del Sephadex, un dextrán con enlaces cruzados comercializado por Pharmacia Fine Chemicals, Piscataway, Nueva Jersey.

Columnas de Intercambio Iónico para CLAR

Los grupos de intercambio iónico de la Tabla 23-8 pueden unirse a partículas de sílice, resinas de poliestireno y resinas poliéter hidroxiladas para su uso en CLAR. La sílice suele ser útil sólo en el intervalo de pH de 2 a 8, pero los polímeros sintéticos pueden emplearse en el intervalo de pH de 2 a 12. Las fases estacionarias para intercambio iónico en CLAR se clasifican además por su tamaño de poro, el cual determina el tamaño máximo de soluto que puede penetrar en la partícula porosa.

Tabla 23-8
Algunos grupos activos para geles de intercambio iónico

Tipo	Abreviatura	Nombre	Estructura
Intercambiadores catiónicos			
Ácido fuerte	SP	Sulfopropilo	$-OCH_2CH_2CH_2SO_3H$
	SE	Sulfoetilo	$-OCH_2CH_2SO_3H$
Acidez intermedia	P	Fosfato	$-OPO_3H_2$
Ácido débil	CM	Carboximetilo	$-OCH_2CO_2H$
Intercambiadores aniónicos			
Base débil	TEAE	Trietilaminoetilo	$-OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_3$
	QAE	Dietil(2-hidroxipropil) amino cuaternario	$-OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_2$ $CH_2CHOHCH_3$
Basicidad intermedia	DEAE	Dietilaminoetilo	$-OCH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2$
	ECTEOLA	Trietanolamina acoplada a celulosa mediante cadenas de glicerina	
	BD	Grupos DEAE benzoilados	
Base débil	PAB	*p*-Aminobencilo	$-O-CH_2-C_6H_4-NH_2$

Intercambiadores Iónicos Inorgánicos

Los geles y las resinas antes mencionados son inestables a alta temperatura y bajo radiación intensa. Sin embargo, algunas sustancias inorgánicas son estables en esas condiciones y presentan propiedades de intercambio iónico útiles. Los óxidos hidratados de Zr, Th, Ti, Sn y W presentan propiedades tanto de intercambio aniónico como catiónico. Estos mismos metales forman sales insolubles fosfato, molibdato, tungstato y arsenato con propiedades de intercambio catiónico.

Equilibrios de Intercambio Iónico

Selectividad

Considérese la competencia entre Na^+ y Li^+ por sitios de la resina intercambiadora de cationes, R^-:

$$R^-Na^+ + Li^+ \rightleftharpoons R^-Li^+ + Na^+ \qquad K = \frac{[R^-Li^+][Na^+]}{[R^-Na^+][Li^+]} \qquad (23\text{-}4)$$

La constante de equilibrio de la Reacción 23-4 se denomina **coeficiente de selectividad,** porque describe la selectividad relativa de la resina para Li^+ y Na^+.

En la Tabla 23-9 se presentan las selectividades relativas de algunas resinas de poliestireno de tipo ácido o base fuertes. Obsérvese que las selectividades relativas para ciertos iones aumentan con la cantidad de enlaces cruzados. Esto se debe a que el tamaño de poro de las resinas disminuye conforme aumenta dicha cantidad. Iones como Li^+, con radio hidratado grande (Tabla 6-1), no penetran en la resina con la misma facilidad que iones más pequeños, como Cs^+.

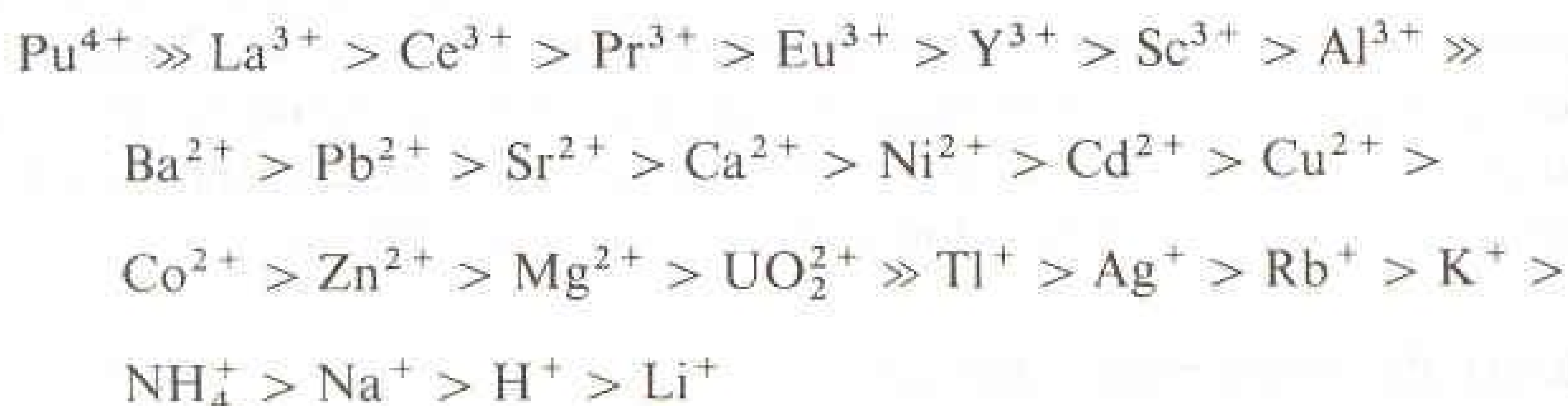
El término *polarizabilidad* se refiere a la capacidad de la nube electrónica de un ion de deformarse bajo la influencia de cargas cercanas. La deformación de la nube electrónica crea un dipolo en el ion. La atracción entre el dipolo inducido y las cargas cercanas incrementa la fijación del ion a la resina.

Tabla 23-9
Coeficientes de selectividad relativos para resinas de intercambio iónico

	Resinas sulfónicas de intercambio catiónico			Resinas de amonio cuaternario de intercambio aniónico	
	Porcentaje de divinilbenceno				
Catión	4	8	10	Anión	Selectividad relativa
Li^+	1.00	1.00	1.00	F^-	0.09
H^+	1.30	1.26	1.45	OH^-	0.09
Na^+	1.49	1.88	2.23	Cl^-	1.0
NH_4^+	1.75	2.22	3.07	Br^-	2.8
K^+	2.09	2.63	4.15	NO_3^-	3.8
Rb^+	2.22	2.89	4.19	I^-	8.7
Cs^+	2.37	2.91	4.15	ClO_4^-	10.0
Ag^+	4.00	7.36	19.4		
Tl^+	5.20	9.66	22.2		

Fuente: *Amberlite Ion Exchange Resins—Laboratory Guide* (Rohm & Haas Co., 1979).

En general, los intercambiadores iónicos favorecen el enlace de iones de carga alta, radio hidratado más pequeño y mayor **polarizabilidad**. El orden aproximado de selectividad para cationes es el siguiente:



$$Pu^{4+} \gg La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Eu^{3+} > Y^{3+} > Sc^{3+} > Al^{3+} \gg$$
$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} >$$
$$Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+} \gg Tl^{+} > Ag^{+} > Rb^{+} > K^{+} >$$
$$NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+} > Li^{+}$$

Esto es simplemente una aplicación del principio de Le Châtelier.

La Reacción 23-4 puede impulsarse en cualquier sentido, aunque la afinidad para Na^+ es mayor que para Li^+. Al lavar la columna que contiene Na^+ con un exceso apreciable de una sal de Li^+, se desplaza el Na^+ y se le sustituye por Li^+. Al lavar una columna en la forma Li^+ con una sal de Na^+, se convierte en la forma Na^+.

Los intercambiadores iónicos cargados con un tipo de ion suelen fijar casi cuantitativamente pequeñas cantidades de un ion distinto. Así, una resina cargada con Na^+ fijará pequeñas cantidades de Li^+ casi cuantitativamente, aun cuando la selectividad es mayor para Na^+. La misma columna fijará fuertemente grandes cantidades de, por ejemplo, Ni^{2+} o Fe^{3+}, porque la resina tiene mayor selectividad para estos iones que para Na^+. Aun cuando Fe^{3+} tiene mayor afinidad que H^+ por la resina, aquél puede eliminarse cuantitativamente lavando la resina con un gran exceso de ácido.

Equilibrio de Donnan

Una fase que contiene cargas en su red tiende a excluir a los electrólitos.

Cuando un intercambiador de iones se coloca en la solución de un electrólito, *la concentración en equilibrio de este último es mayor fuera que dentro del intercambiador*. El equilibrio entre especies cargadas en la solución y dentro de la resina se denomina **equilibrio de Donnan.**

Considérese una resina de intercambio aniónico de tipo amonio cuaternario (R^+) en su forma Cl^-, sumergida en una solución de KCl. Sea $[X]_i$ la concentración de un ion dentro de la resina y $[X]_o$ su concentración fuera. Con base en la termodinámica, puede demostrarse que los productos iónicos dentro y fuera de la resina son aproximadamente iguales. En este ejemplo es posible escribir

$$[K^+]_i[Cl^-]_i = [K^+]_o[Cl^-]_o \tag{23-5}$$

Con base en consideraciones acerca de los balances de carga, se sabe que

No se consideran las especies H^+ y OH^-, puesto que se supone que sus concentraciones son despreciables.

$$[K^+]_o = [Cl^-]_o \tag{23-6}$$

Dentro de la resina se tienen tres especies cargadas, y el balance de carga es

$$[R^+]_i + [K^+]_i = [Cl^-]_i \tag{23-7}$$

donde $[R^+]$ es la concentración de los iones amonio cuaternario unidos a la resina. Sustituyendo las ecuaciones 23-6 y 23-7 en la ecuación 23-5 se obtiene

$$[K^+]_i([K^+]_i + [R^+]_i) = [K^+]_o^2 \tag{23-8}$$

La ecuación 23-8 indica que $[K^+]_o$ debe ser mayor que $[K^+]_i$.

EJEMPLO: Exclusión de Cationes por un Intercambiador de Aniones

Supóngase que la concentración de sitios catiónicos en la resina es de 6.0 m. Si se introduce la resina en su forma Cl^- en una solución de KCl 0.050 0 M, ¿qué valor tendrá el cociente $[K^+]_o/[K^+]_i$?

Se supone que $[K^+]_o$ permanece igual a 0.050 0 M. Sustituyendo valores en la ecuación 23-8 se obtiene

$$[K^+]_i([K^+]_i + 6.0) = (0.050)^2$$

de donde se encuentra $[K^+]_i = 0.000\,42$ M. El cociente $[K^+]_o/[K^+]_i$ es igual a 120. La concentración de electrólito dentro de la resina es menor de 1% de la que tiene fuera de ella.

Obsérvese que la teoría de Donnan permite predecir que los iones con cargas del *mismo signo* que los grupos de la resina son excluidos. (La resina de tipo amonio cuaternario excluye K^+.) El contraión, Cl^- en el ejemplo anterior, *no es excluido* de la resina. No hay barrera electrostática para la penetración de cualquier anión en la resina. El intercambio aniónico ocurre libremente en la resina de amonio cuaternario aun cuando los cationes son repelidos de la resina.

La alta concentración de cargas positivas dentro de la resina hace que los cationes queden excluidos.

El equilibrio de Donnan es la base de la **cromatografía de exclusión iónica.** Puesto que los electrólitos diluidos son excluidos efectivamente de la resina, pasarán a través de la columna cuando se haya eluido el volumen de fase móvil (V_m). Los no electrólitos, como el azúcar, penetran libremente en la resina. No se eluirán antes de que pase un volumen $V_m + V_s$ (donde V_s es el volumen de líquido dentro de la resina). De esta forma, si una solución de NaCl y azúcar se eluye en una columna de intercambio de iones, el NaCl saldrá de la columna *antes* que el azúcar.

El volumen V_m es accesible para un electrólito. El volumen $V_m + V_s$ es accesible para un no electrólito.

Praxis de la Cromatografía de Intercambio Iónico

Selección del Intercambiador de Iones

En general, las *resinas* de intercambio iónico se utilizan en aplicaciones que implican moléculas pequeñas (P.M. $\leq$ 500), las cuales pueden penetrar en los pequeños poros de la resina. Los *geles* de intercambio iónico se utilizan en el caso de moléculas grandes (como proteínas y ácidos nucleicos), las cuales no pueden penetrar en los poros de las resinas. A menudo, las moléculas grandes tienen cargas tan altas que si pudieran penetrar en las resinas, quedarían retenidas tan fuertemente que no podrían eluirse. La densidad de los sitios de intercambio iónico en los geles es mucho menor que dentro de las resinas. En las separaciones que requieren condiciones químicas extremas (alta temperatura, elevados niveles de radiación, solución muy básica, oxidantes fuertes), las resinas y los geles no son utilizables. En estos casos deben emplearse *intercambiadores inorgánicos.*

Tres clases de intercambiadores de iones:

1. resinas
2. geles
3. intercambiadores inorgánicos

En el caso de las resinas, un tamaño de malla de 100/200 es adecuado para la mayoría de los trabajos. El número de malla más alto (menor tamaño de partícula) da por resultado mejores separaciones pero hace más lenta la operación de la columna. Las partículas de mayor tamaño son útiles en el caso de separaciones a gran escala o para los procesos por lotes en los que son importantes la velocidad o el asentamiento rápido de la resina en suspensión. La selectividad de una resina aumenta con la cantidad de enlaces cruzados, pero la velocidad con que se alcanza el equilibrio disminuye. En el caso de los geles, el tamaño de la macromolécula es determinante para definir la dimensión mínima de poro que puede utilizarse.

La selectividad de una resina aumenta con la cantidad de enlaces cruzados.

La elección entre intercambiadores de tipo fuerte o débil depende del pH al que se trabaja y de la selectividad relativa que se requiere para una separación. Un intercambiador de cationes de tipo ácido débil (RCO_2^-) se protona por debajo de pH ≈ 4 y pierde su capacidad intercambiadora de iones. Es evidente que no sería de utilidad en una columna que se eluye con una solución de HCl 1 M. De la misma manera, un intercambiador de aniones de tipo base débil (R_3NH^+) pierde su carga en soluciones muy alcalinas. Los intercambiadores de tipo ácido fuerte (RO_3^-) o base fuerte (R_4N^+) son útiles en un intervalo más amplio de pH. El orden de afinidad de los iones para diferentes intercambiadores iónicos no es el mismo. Los catálogos de los fabricantes contienen de ordinario algo de información sobre cada resina.

Gradientes

Un gradiente de fuerza iónica es análogo a un gradiente de solvente o de temperatura.

En la cromatografía de intercambio iónico, la elución en una columna utilizando un **gradiente** de fuerza iónica o de pH es de gran utilidad. Las formas de obtener un gradiente para este fin se describen en la Secc. 23-8. Considérese una columna en la que los aniones A^- y B^- están fijados. Supóngase que la afinidad de A^- por la columna es mayor que la de B^-. Una forma apropiada de separar A^- de B^- consiste en eluir los iones de la columna con una solución que contenga el anión C^- (cuya afinidad por la columna es menor que la de A^- o la de B^-). Para bajas concentraciones de C^-, no ocurre desplazamiento de A^- ni de B^-. Conforme se incrementa la concentración de C^-, B^- puede finalmente ser desplazado y emigrar en la columna. Para una concentración aún mayor de C^-, también el anión A^- puede eluirse. Es posible emplear un gradiente no lineal para aumentar la separación de algunos compuestos (con un gradiente suave) o reducirla entre componentes con buena resolución (con un gradiente acusado).

En la Fig. 23-27 se muestra un cromatograma en el cual se utilizaron concentraciones escalonadas de HCl para realizar una separación de cationes. Las concentraciones bajas de H^+ desplazan Li^+ y Na^+ de la resina, pero se requieren altas concentraciones para desplazar Ca^{2+}. La posición del Fe^{3+} es anómala, debido a que cuando la concentración de Cl^- es suficiente, el Fe(III) se transforma en un complejo aniónico no retenido por el intercambiador de cationes:

$$Fe^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons FeCl_4^-$$

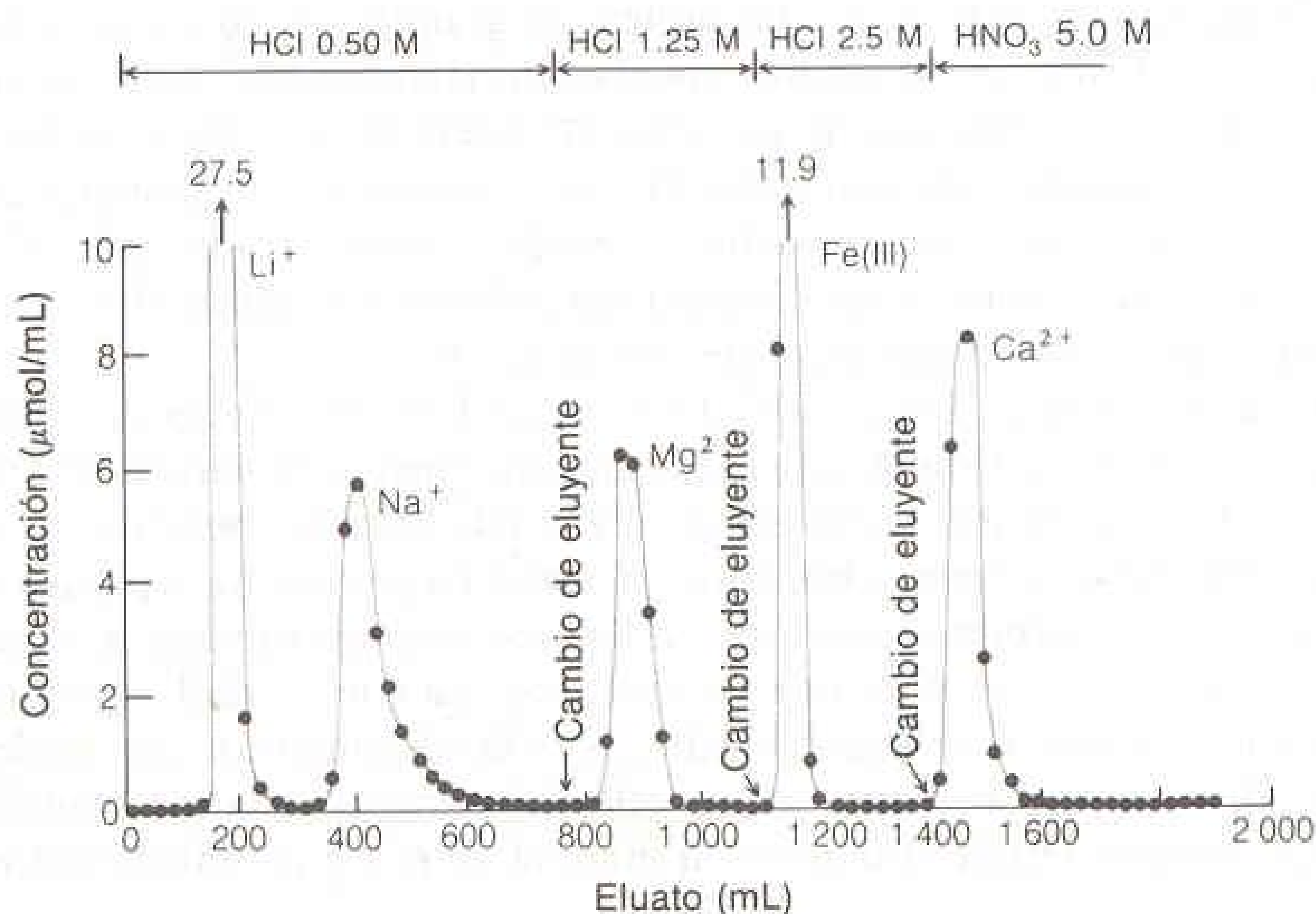


Figura 23-27
Elución de una mezcla que contiene 0.5 mmol de Na^+, Mg^+, Ca^{2+} y Fe^{3+} más 1 mmol de Li^+ en una columna de 2.1 × 16 cm empacada con resina Bio-Rad AG MP-50 (malla 200/400) con gasto de 120 mL/h. [Tomado de F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **56**, 1053 (1984).]

Dimensiones de la Columna

Una relación de longitud de columna sobre diámetro con valor entre 10 y 20 es adecuada para la mayoría de las aplicaciones. Las separaciones difíciles pueden requerir una mayor longitud. Al diseñar un procedimiento para fines preparativos, debe incrementarse el *área de la sección transversal* de la columna en proporción al tamaño de la muestra. No es necesario incrementar la longitud de la columna. Para separaciones preparativas, es frecuente que la muestra ocupe entre 10 y 20% del volumen del intercambiador cuando la muestra se aplica inicialmente a la columna.

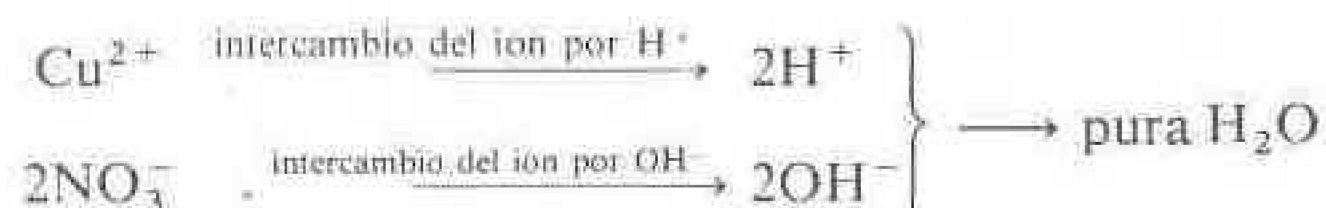
Aplicaciones

Además de su gran utilidad como técnica de separación cromatográfica, el intercambio iónico tiene muchas otras aplicaciones.

Desionización

Las impurezas iónicas del agua pueden eliminarse haciendo circular el líquido a través de una resina intercambiadora de aniones en la forma OH^- y de una resina intercambiadora de cationes en la forma H^+. Supóngase por ejemplo que se encuentra $Cu(NO_3)_2$ en la solución. La resina intercambiadora de cationes fija Cu^{2+} y lo sustituye por $2H^+$. La resina de intercambio aniónico fija NO_3^- y lo sustituye por OH^-. El eluato es agua pura:

En los ablandadores para el agua se utiliza intercambio iónico para eliminar Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua "dura".

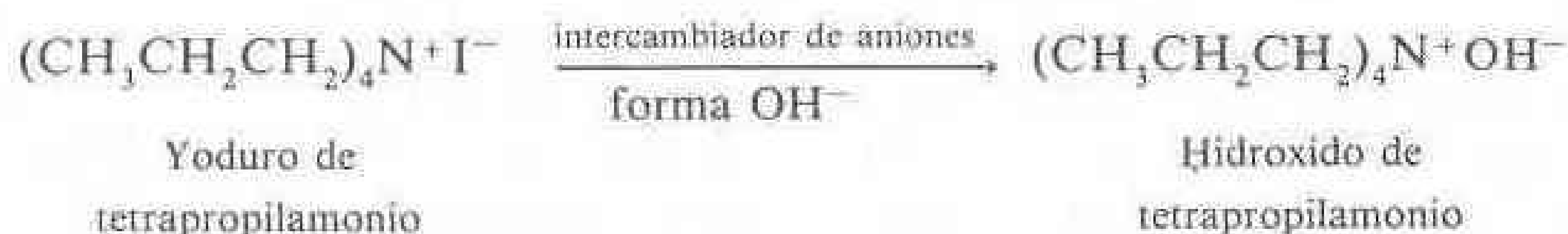


$$\left.\begin{array}{l} Cu^{2+} \xrightarrow{\text{intercambio del ion por } H^+} 2H^+ \\ 2NO_3^- \xrightarrow{\text{intercambio del ion por } OH^-} 2OH^- \end{array}\right\} \longrightarrow \text{pura } H_2O$$

El agua tratada de esta manera se llama **agua desionizada.**

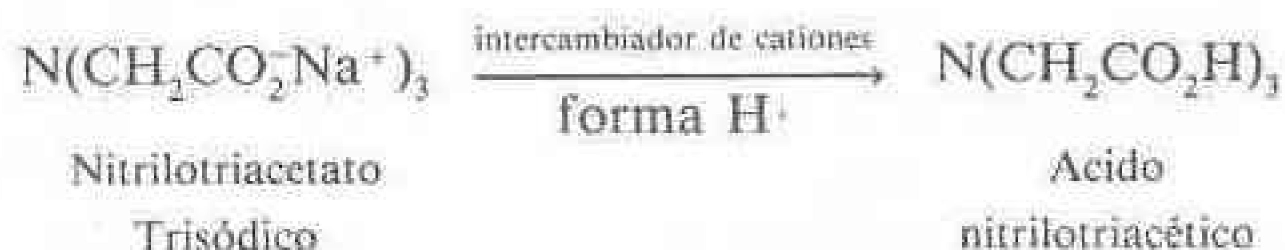
Interconversión de Sales

Una sal puede convertirse en otra mediante el intercambio iónico apropiado. Por ejemplo, es posible preparar una solución de hidróxido de tetrapropilamonio si se dispone de una sal de tetrapropilamonio con otro anión:



$$\underset{\text{Yoduro de tetrapropilamonio}}{(CH_3CH_2CH_2)_4N^+I^-} \xrightarrow[\text{forma } OH^-]{\text{intercambiador de aniones}} \underset{\text{Hidroxido de tetrapropilamonio}}{(CH_3CH_2CH_2)_4N^+OH^-}$$

Un ácido orgánico neutro puede prepararse a partir de su sal de sodio de la siguiente manera:

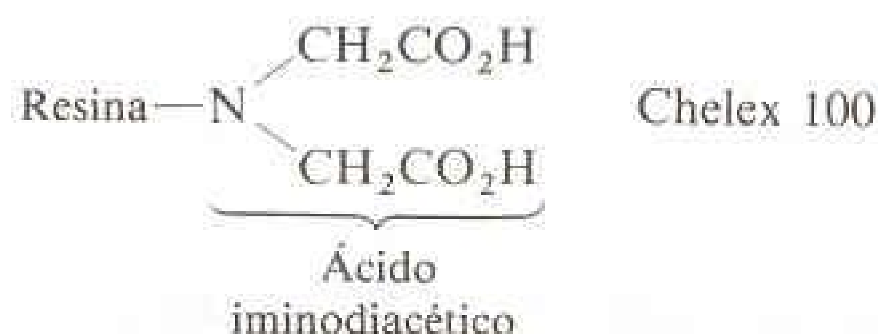


$$\underset{\text{Nitrilotriacetato Trisódico}}{N(CH_2CO_2^-Na^+)_3} \xrightarrow[\text{forma } H^+]{\text{intercambiador de cationes}} \underset{\text{Acido nitrilotriacético}}{N(CH_2CO_2H)_3}$$

Si en cambio se hubiera titulado la sal trisódica con HCl, la solución contendría ácido nitrilotriacético más NaCl.

Concentración de Trazas

A veces es necesario concentrar constituyentes traza de una solución a fin de disponer de una cantidad suficiente para el análisis. Este proceso se denomina **preconcentración.** Por ejemplo, un volumen grande de muestra de agua de un lago puede hacerse pasar por una resina de intercambio catiónico en la forma H^+ para concentrar en ella los iones metálicos contenidos en el agua. La resina Chelex 100, de estireno-divinilbenceno con grupos iminodiacético, es notable por su capacidad de fijar iones de los metales de transición.



Los metales pueden eluirse en un volumen pequeño mediante HNO_3 2 M, el cual protona los grupos iminodiacético.

23-5 CROMATOGRAFÍA DE IONES

La **cromatografía de iones** es una variante de alta eficiencia de la cromatografía de intercambio iónico. Se ha convertido en el método preferido para el análisis sistemático de aniones, y tiene además muchas aplicaciones en el análisis de cationes. En la técnica de *supresión iónica* se requieren dos operaciones consecutivas, mientras que en la versión de *columna única* se emplea equipo estándar de CLAR. En ambas técnicas, los iones suelen detectarse midiendo la conductividad del eluato.

Cromatografía de Supresión Aniónica y de Supresión Catiónica

La columna separadora separa los iones del analito, y la columna supresora sustituye el eluyente iónico por una especie no iónica.

En la Fig. 23-28a se ilustra la idea básica de la **cromatografía de supresión aniónica**, en la cual una mezcla de aniones se separa por intercambio iónico y se detecta por medio de su conductividad eléctrica. Por ejemplo, una muestra que contiene KNO_3 y $CaSO_4$ se inyecta en la *columna de separación* —una columna de intercambio aniónico en la forma carbonato— y se eluye con Na_2CO_3. Los iones NO_3^- y SO_4^{2-} se equilibran con la resina, y el eluyente CO_3^{2-} los desplaza lentamente. Los cationes (K^+ y Ca^{2+}) no son retenidos, y atraviesan directamente. Después de algún tiempo, $NaNO_3$ y Na_2SO_4 se eluyen de la primera columna como se muestra en la gráfica superior de la Fig. 23-28a. Estas especies no pueden detectarse con facilidad porque el solvente contiene una gran concentración de Na_2CO_3, cuya alta conductividad enmascara la de las especies del analito.

El equilibrio de Donnan indica que los iones con la misma carga que los grupos unidos covalentemente a la resina son excluidos de la membrana.

Para remediar este problema, la solución se hace pasar después por un *supresor iónico de membrana,* en el cual todos los cationes son sustituidos por H^+. El supresor es un cilindro de diámetro pequeño o bien un estrecho canal de fondo plano dentro de una delgada membrana semipermeable de intercambio catiónico hecha de polietileno sulfonado. Los grupos sulfonato ($—SO_3^-$) de la membrana repelen los aniones, pero permiten el libre paso de los cationes. El exterior de la membrana está bañado en solución de H_2SO_4. Cuando por el supresor pasan $NaNO_3$ y Na_2CO_3 procedentes de la columna de separación, el Na^+ es sustituido por H^+, lo cual forma una solución de HNO_3 y H_2CO_3 ($\rightleftharpoons CO_2 + H_2O$). El Na_2SO_4 que se forma en el baño externo se elimina por lavado. El proceso es análogo al de

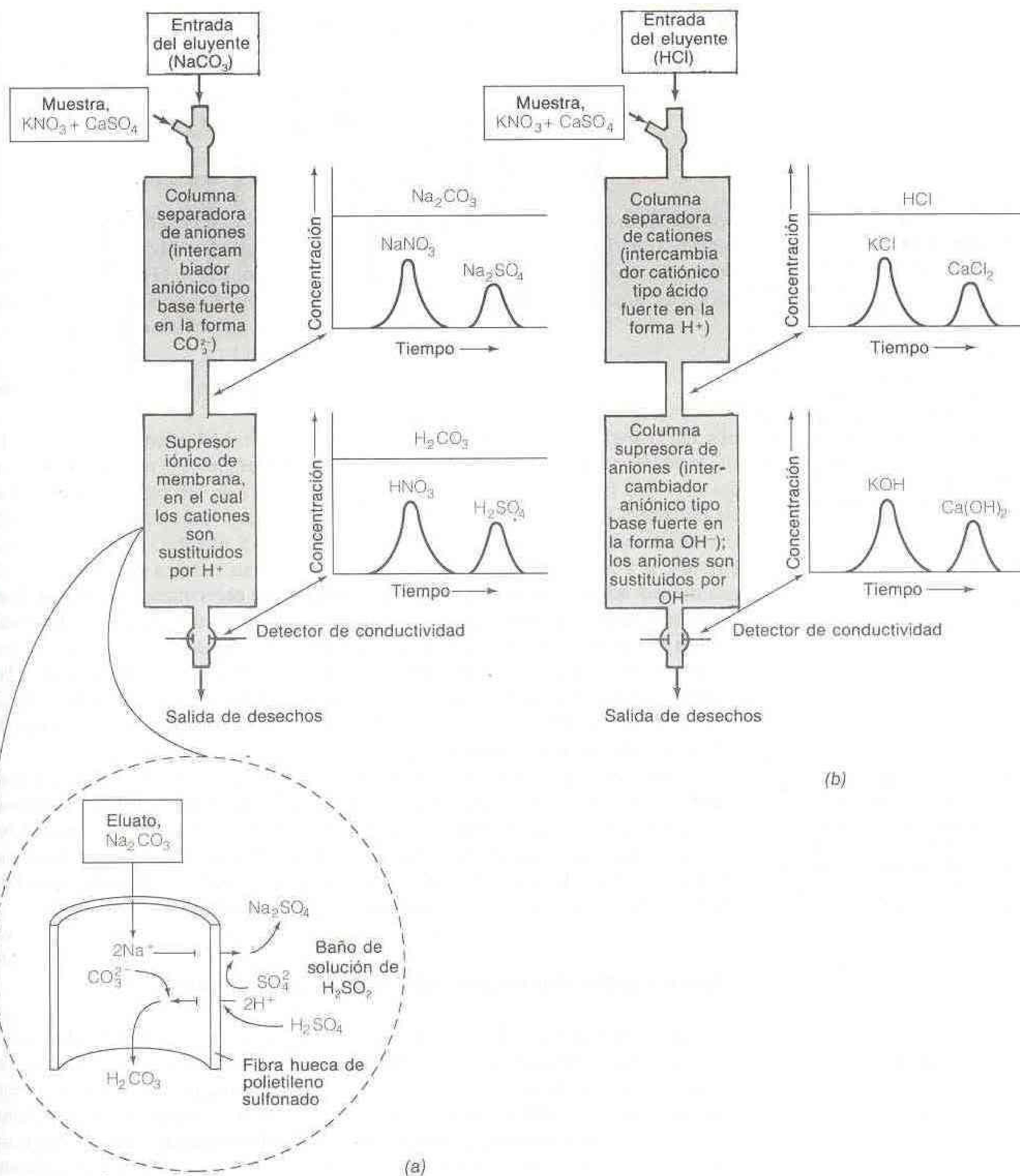


Figura 23-28
Esquemas de (a) cromatografía de supresión aniónica y (b) cromatografía de supresión catiónica. [Adaptado de H. Small, *Anal. Chem.*, 55, 235A (1983).]

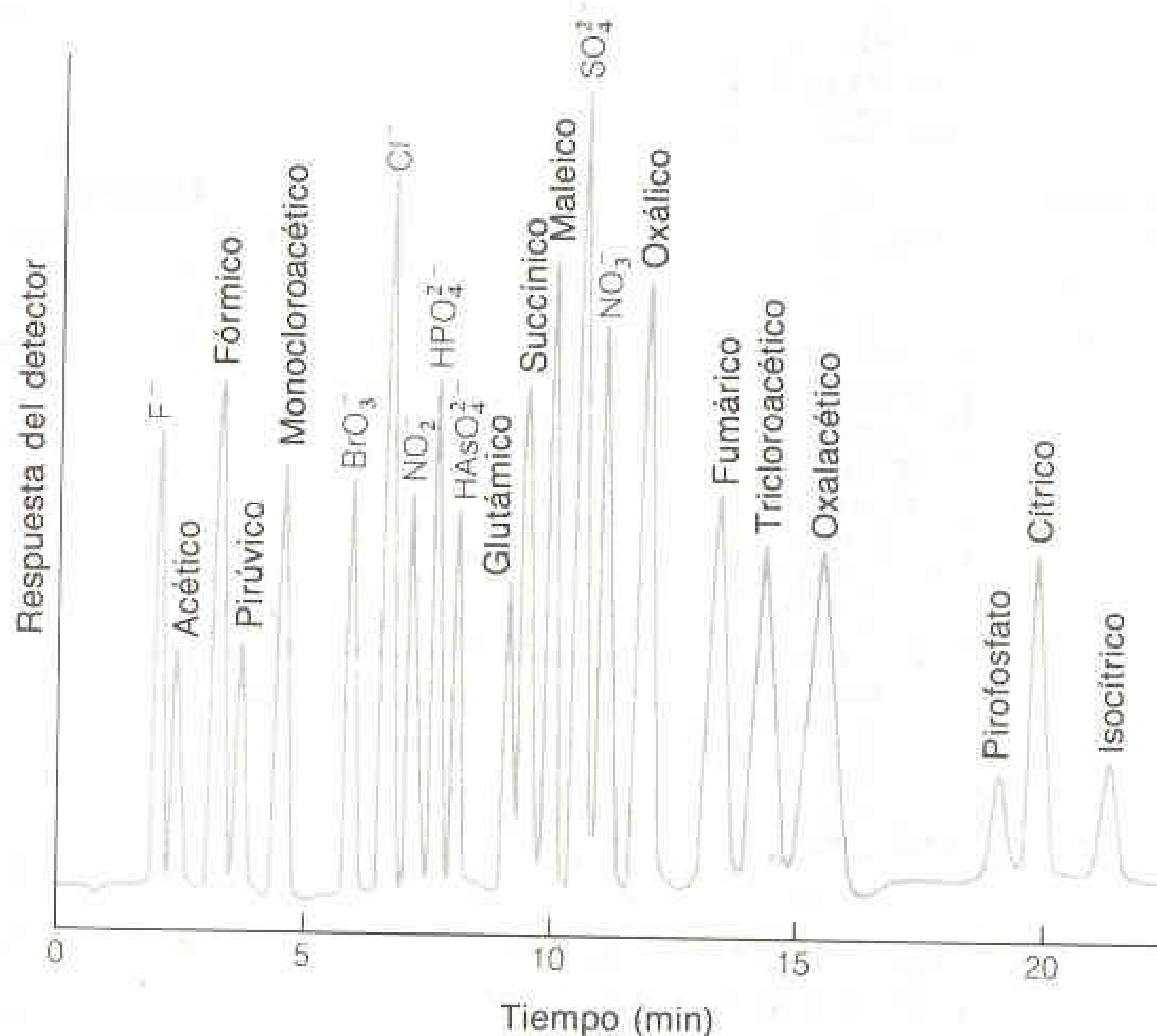


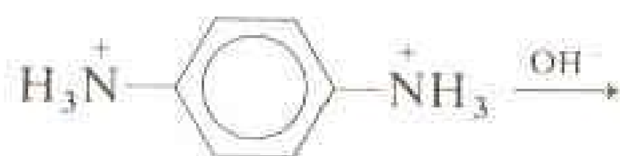
Figura 23-29
Cromatograma que ilustra el poder de resolución de la cromatografía aniónica. El equipo de CLAR utilizado en este experimento puede alimentarse con solventes de cuatro depósitos que regulan los gradientes de composición de la fase móvil, la fuerza iónica y el pH. La perturbación causada por el carbonato de sodio se suprime mediante la membrana intercambiadora de iones de fibra hueca. [Cortesía de Dionex Corporation.]

la diálisis renal, en el que las grandes moléculas de proteína son retenidas dentro de fibras semipermeables huecas, mientras que los pequeños productos de desecho se difunden en el medio circundante (Demostración 8-1).

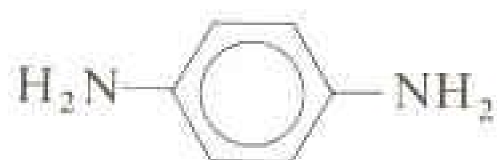
En ausencia de analito, del supresor sólo emerge H_2CO_3, el cual tiene muy baja conductividad. Cuando hay analito presente, se produce y detecta HNO_3 o H_2SO_4, con alta conductividad. En la Fig. 23-29 se ilustra el notable poder de resolución de la cromatografía aniónica.

La *cromatografía de supresión catiónica* se realiza de manera similar, excepto que el supresor de membrana se sustituye por una columna supresora de intercambio aniónico cargada con OH^-. En la Fig. 23-28b se ilustra la separación de KNO_3 y $CaSO_4$. Con HCl como eluyente, de la columna separadora de intercambio catiónico emergen KCl y $CaCl_2$, mientras que de la columna supresora salen KOH y $Ca(OH)_2$. El eluato de HCl se convierte en H_2O en esta última.

El catión benceno-1,4-diamonio es un eluyente más fuerte que puede emplearse en lugar de H^+ para cromatografía de supresión catiónica. Después del paso por la columna supresora, se forma un producto neutro:



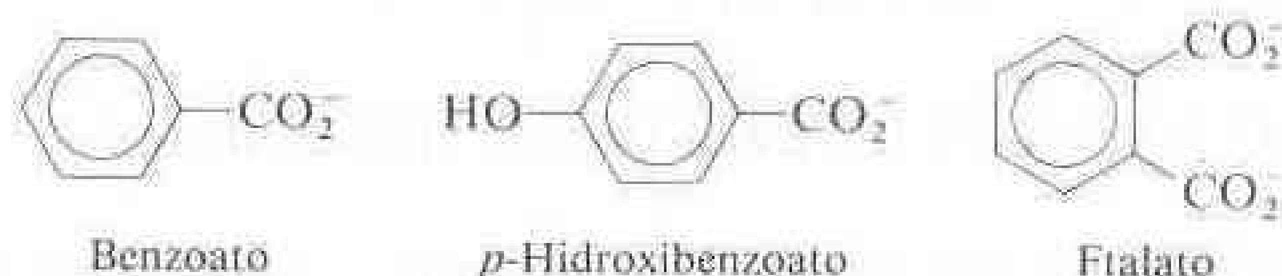
Ion benceno-1,4-diamonio



Cromatografía Aniónica y Catiónica de Columna Única

La característica clave de la cromatografía de supresión iónica es la eliminación del electrólito indeseado antes de la medición de conductividad. De manera alternativa, si la capacidad de intercambio iónico de la columna separadora es suficientemente baja, y si se utiliza eluyente muy diluido, puede prescindirse de la columna supresora. Para la **cromatografía aniónica de columna única** se utiliza una resina con capacidad de intercambio aproximada de 5 μequiv/g, con sales sódicas o potásicas de los ácidos benzoico, *p*-hidroxibenzoico o ftálico en concentración de 10^{-4} M como eluyentes. Estos eluyentes tienen la dilución adecuada para que la conductividad constante de fondo sea muy baja, y los aniones del analito pueden detectarse por un pequeño *cambio* en la conductividad cuando salen de la columna. Con una elección juiciosa del pH puede obtenerse una carga promedio del eluyente entre 0 y −2, lo cual permite controlar la fuerza del eluyente cromatográfico. Incluso

los ácidos carboxílicos diluidos (los cuales están ligeramente ionizados) son eluyentes adecuados para algunas separaciones.



La *cromatografía catiónica de columna única* se realiza de manera análoga, con HNO_3 como eluyente para iones monovalentes y sales de etilendiamonio ($^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$) para iones divalentes. No es necesario modificar el equipo estándar de CLAR; lo único que se requiere es una columna de intercambio iónico y un detector adecuados.

Figura 23-30
Detección espectrofotométrica indirecta de iones que no absorben la radiación visible (transparentes). La columna se eluye con ftalato de sodio 1 mM con pH 10. [Reproducido de H. Small, *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).]

Detectores para Cromatografía de Iones

El detector de conductividad es universal para los iones, pero un tanto limitado en sensibilidad. En la cromatografía de supresión iónica, el paso de supresión reduce la conductividad del eluyente casi a cero, de modo que es fácil observar los electrólitos del analito al salir. Con la supresión pueden utilizarse gradientes de concentración del eluyente. En la cromatografía aniónica de columna única la conductividad de los aniones del analito es mayor que la del eluyente, y se observa un aumento de conductividad cuando el analito emerge de la columna. Los límites de detección se encuentran en el intervalo de unas cuantas partes por millón. El empleo de ácidos carboxílicos en vez de sales carboxilato como eluyentes amplía la capacidad de detección en un factor de 10. En la cromatografía catiónica de columna única la conductividad del analito suele ser menor que la del catión del eluyente. Así, se observa un *decremento* de la conductividad cuando emerge el analito.

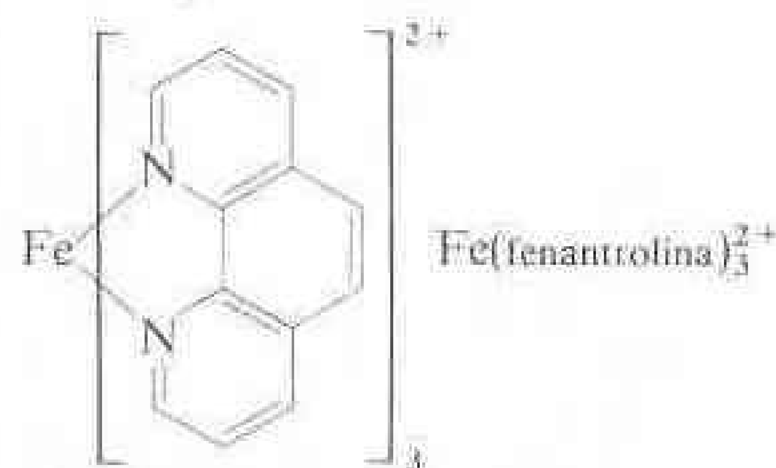
Aunque muchos aniones comunes absorben un poco en la región del ultravioleta, el uso de eluyentes de benzoato o ftalato permite una sensible *detección espectrofotométrica indirecta*. En la Fig. 23-30 se presenta un ejemplo. El eluato tiene absorción intensa y constante en el ultravioleta. En cada pico que emerge, anión del analito (no absorbente) sustituye a una cantidad equivalente de anión del eluyente (que sí absorbe). De este modo, la absorbancia *disminuye* cuando aparece el analito. La capacidad de detección se amplía a valores menores de 1 ppm con este método. Para la cromatografía catiónica, el $CuSO_4$ es un eluyente con adecuada absorción en el ultravioleta.

Cromatografía de Par Iónico

En la técnica de **cromatografía de par iónico** (también llamada *cromatografía de interacción iónica*) se utiliza una columna de CLAR de fase inversa en vez de una columna de intercambio iónico. Considérese la separación de una mezcla de sales de sodio de distintos aniones. Si la fase móvil contiene un catión hidrófobo como Fe(fenantrolina)$_3^{2+}$, los pares iónicos [Fe(fenantrolina)$_3^{2+}$][anión] pueden fijarse a la fase estacionaria por interacción de la fase estacionaria hidrófoba con el catión hidrófobo. El par iónico no existe en la solución acuosa, pero sí se forma en la fase estacionaria no polar. Puesto que fija un miembro del par iónico, la columna de fase inversa se comporta efectivamente como una columna de intercambio iónico, capaz de realizar una separación eficiente de iones que pueden detectarse por su conductividad. De manera alternativa, dado que la especie Fe(fenantrolina)$_3^{2+}$

Aditivos de fase móvil para la cromatografía de par iónico:

Para separar aniones:



Tetraalquilamonio (R_4N^+) con grupo R de cadena larga

experimenta una intensa absorción en el visible, es útil para la detección espectrofotométrica indirecta de aniones. Cada anión eluido de la columna es acompañado por una cantidad equivalente del catión coloreado.

Para separar cationes:

Alquilsulfonato (RSO_3^-) con grupo R de cadena larga

23-6 CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN MOLECULAR

La cromatografía de exclusión molecular también se denomina comúnmente **cromatografía de filtración en gel** o *cromatografía de permeación en gel*. Esta técnica, en la cual las moléculas se separan por su tamaño, se utiliza ampliamente en bioquímica para separar moléculas grandes como proteínas y carbohidratos. También tiene aplicaciones en la química de los polímeros, para la separación y caracterización de polímeros sintéticos.

Principios de la Técnica

La Fig. 22-10 es una representación esquemática del principio de la cromatografía de exclusión molecular. La fase estacionaria contiene pequeños poros en los que pueden penetrar las moléculas de tamaño reducido, pero no así las grandes. Por lo tanto, el volumen disponible es mayor para las moléculas pequeñas que para las más grandes. En consecuencia, las moléculas de mayor tamaño se eluirán de la columna antes que las pequeñas (Fig. 23-31). Desde otro punto de vista, puede considerarse que las moléculas grandes pasan todo el tiempo en la fase móvil, mientras que las de menor tamaño pasan sólo una fracción del tiempo en esa fase. Así, las moléculas pequeñas se transportan más lentamente.

Las moléculas grandes recorren la columna con mayor rapidez que las moléculas pequeñas.

En la cromatografía de exclusión molecular, el volumen de la fase móvil (V_m) se llama generalmente **volumen intersticial**, V_0. En la ecuación 22-34 se dedujo la relación

$$V_r = V_m + KV_s \tag{23-8}$$

donde V_r es el volumen de retención, V_s es el volumen de fase estacionaria y K es el coeficiente de reparto (= concentración de soluto en la fase estacionaria/concentración en la fase móvil). La ecuación 22-34 puede reagruparse en la forma

$$K = \frac{V_r - V_m}{V_s} = \frac{V_r - V_0}{V_s} \tag{23-9}$$

El volumen intersticial es el mismo que el volumen de la fase móvil: $V_0 = V_m$.

El volumen de solvente dentro de las partículas del gel es V_s. Si el material del que está constituido el gel no ocupara volumen, se tendría $V_s = V_t - V_0$, donde

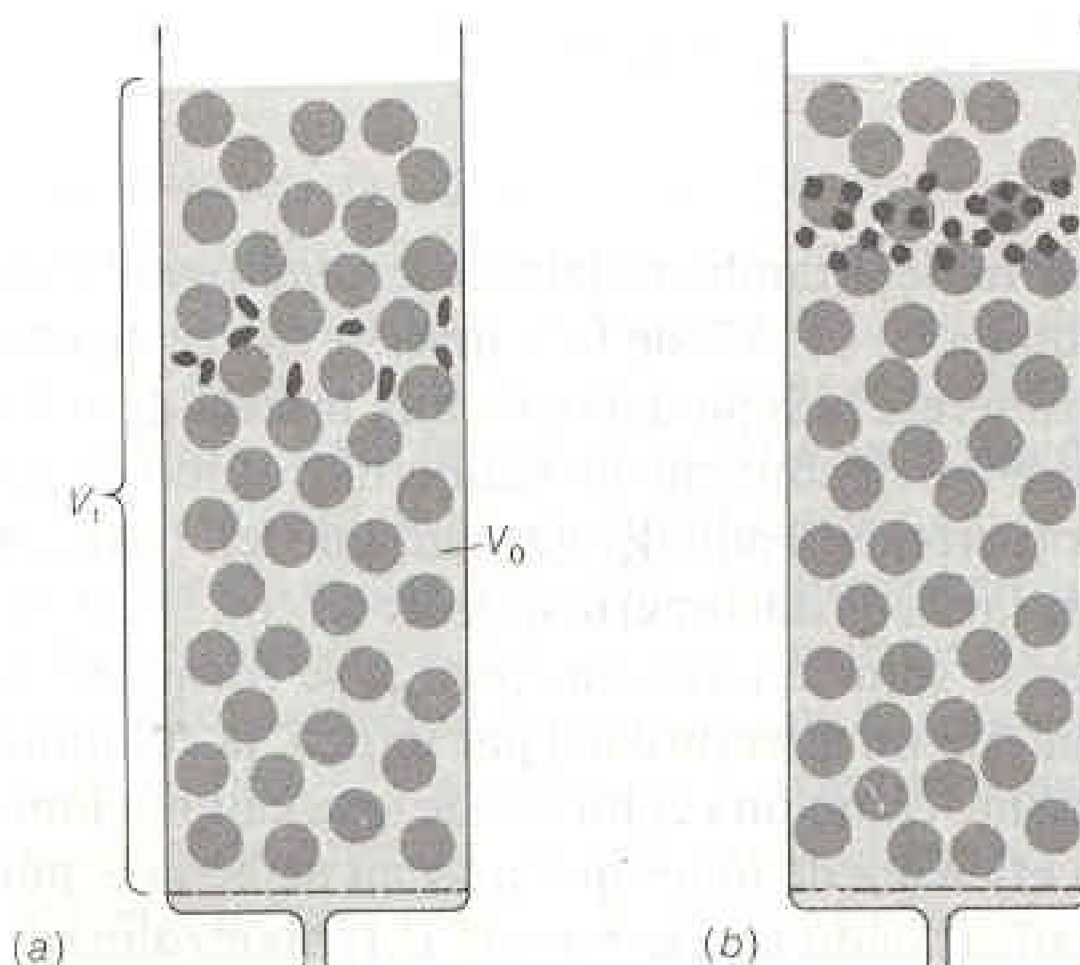


Figura 23-31
(a) Las moléculas grandes no pueden penetrar en los poros de la fase estacionaria. Se eluyen con un volumen de solvente igual al volumen de la fase móvil presente en la columna. (b) Las moléculas pequeñas, que pueden encontrarse dentro o fuera del gel, requieren un volumen mayor para su elución. V_t es el volumen total de la columna ocupado por el gel y el solvente. V_0 (= V_m) es el volumen de la fase móvil. $V_t - V_0$ es el volumen ocupado por el gel y su fase líquida interna.

V_t es el volumen total de la columna (Fig. 24-19). Sin embargo, la matriz de gel debe ocupar cierto volumen, por lo que $V_t - V_0$ es mayor que V_s. No obstante, V_s es proporcional a $V_t - V_0$, puesto que el líquido dentro de las partículas ocupa una fracción constante del volumen de ellas.

La cantidad K_{pr} (léase "K promedio") se define como

$$K_{pr} = \frac{V_r - V_0}{V_t - V_0} \tag{23-10}$$

K_{pr} es proporcional al coeficiente de reparto, K.

Para las moléculas grandes, que no penetran en el gel, $V_r = V_0$ y $K_{pr} = 0$. Para las moléculas pequeñas, que penetran libremente en el gel, $V_r \approx V_t$ y $K_{pr} \approx 1$. Las moléculas de tamaño intermedio pueden penetrar en algunos poros del gel, pero no en otros. Para estas moléculas, K_{pr} se situará entre 0 y 1.

El valor de V_0 se determina haciendo pasar por la columna una molécula grande e inerte. Su volumen de elución se define como V_0. El azul de dextrán 2000, un colorante con peso molecular de 2×10^6, se utiliza comúnmente para este propósito. El volumen total, V_t, se calcula a partir de las dimensiones de la columna ($V_t = \pi r^2 \times$ longitud).

En el caso ideal, la penetración en el gel es el único mecanismo por el que las moléculas son retenidas en este tipo de cromatografía. De hecho, siempre existe cierta adsorción. En particular, se sabe que las moléculas aromáticas se adsorben en algunos intercambiadores de iones del tipo del Sephadex y pueden presentar $K_{pr} > 1$.

Tipos de Geles

Los geles más utilizados en la exclusión molecular son de la clase del Sephadex, cuya estructura se presenta en la Fig. 24-13. Los geles Bio-Gel P se hacen de poliacrilamida con enlaces cruzados de N,N'-metilenbisacrilamida (Fig. 23-32). El tama-

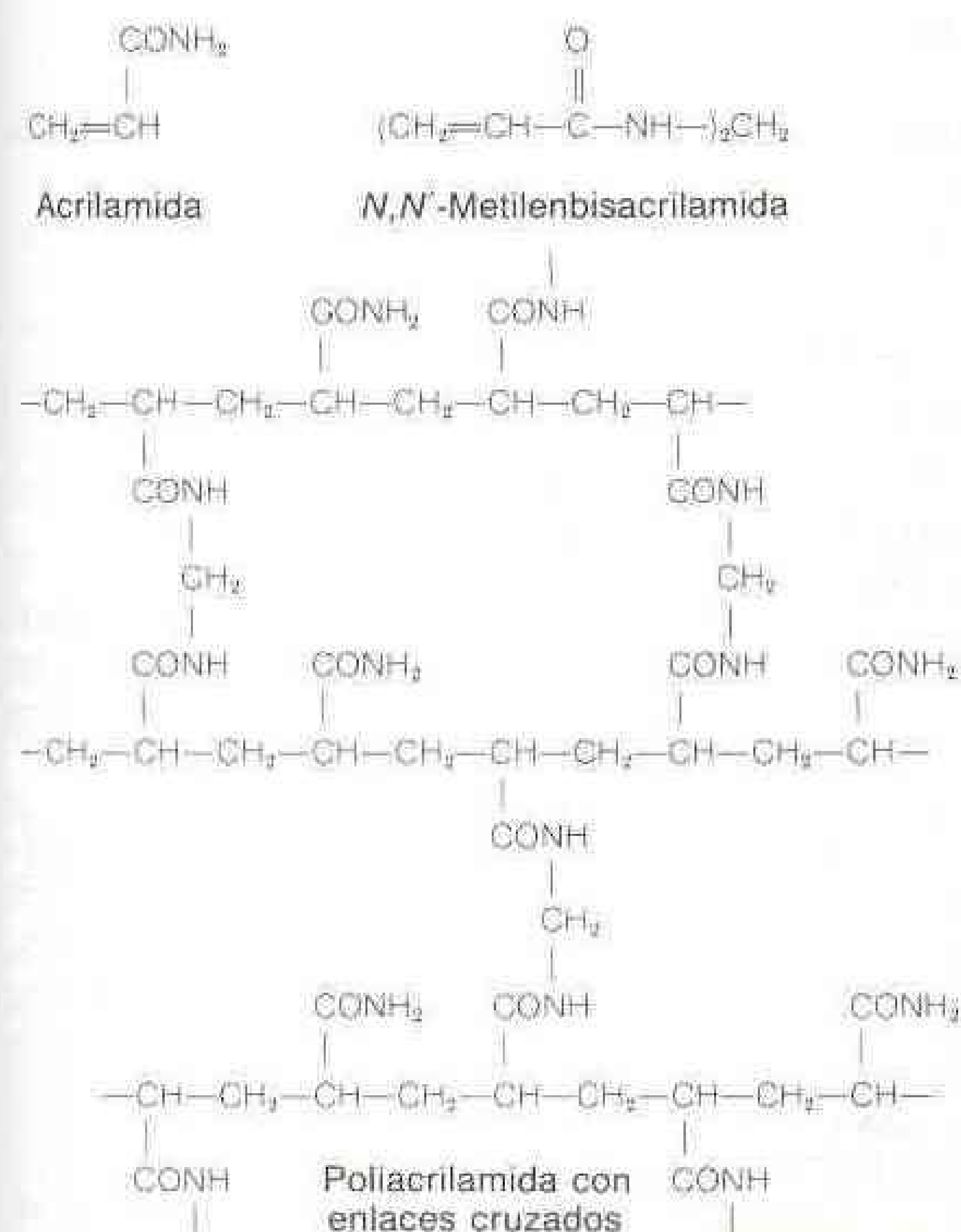


Figura 23-32
Estructura de la poliacrilamida.

ño de poro de cualquiera de estos geles es controlado por el grado de formación de enlaces cruzados en el proceso de fabricación. El intervalo aproximado de fraccionamiento de pesos moleculares para cada gel se presenta en la Tabla 23-10. El intervalo de fraccionamiento se aplica a las moléculas "globulares", las cuales son aproximadamente esféricas. Una molécula alargada, como un polisacárico, no puede penetrar en el gel con la misma facilidad que una molécula globular que tenga el mismo peso. Por lo tanto, el intervalo de fraccionamiento para moléculas

El intervalo de fraccionamiento se define mejor en términos de tamaño molecular que de peso molecular.

Tabla 23-10
Propiedades de algunos medios para filtración en gel

Nombre	Intervalo de fraccionamiento (P.M.) para proteínas globulares
Sephadex G-10	–700
Sephadex G-15	–1 500
Sephadex G-25	1 000–5 000
Sephadex G-50	1 500–30 000
Sephadex G-75	3 000–80 000
Sephadex G-100	4 000–150 000
Sephadex G-150	5 000–300 000
Sephadex G-200	5 000–600 000
Sephacryl S-200	5 000–250 000
Sephacryl S-300	10 000–1 500 000
Sepharose 2B	70 000–40 000 000
Sepharose 4B	60 000–20 000 000
Sepharose 6B	10 000–4 000 000
Bio-Gel P-2	100–1 800
Bio-Gel P-4	800–4 000
Bio-Gel P-6	1 000–6 000
Bio-Gel P-10	1 500–20 000
Bio-Gel P-30	2 500–40 000
Bio-Gel P-60	3 000–60 000
Bio-Gel P-100	5 000–100 000
Bio-Gel P-150	15 000–150 000
Bio-Gel P-200	30 000–200 000
Bio-Gel P-300	60 000–400 000
Bio-Gel A-0.5 m	$<$ 10 000–500 000
Bio-Gel A-1.5 m	$<$ 10 000–1 500 000
Bio-Gel A-5 m	10 000–5 000 000
Bio-Gel A-15 m	40 000–15 000 000
Bio-Gel A-50 m	100 000–50 000 000
Bio-Gel A-150 m	1 000 000–150 000 000

Nota: Sephadex y Sephacryl son fabricados por Pharmacia Fine Chemical Co., Piscataway, N.J. Bio-Gel es comercializado por Bio-Rad Laboratories, Richmond, Calif.

Fuente: La información de esta tabla se tomó de los boletines de los fabricantes, los cuales contienen una gran cantidad de información útil acerca de tales productos.

alargadas se sitúa en valores de peso molecular menores que para las moléculas globulares. Cada gel se encuentra disponible en varios tamaños de partícula. A menor tamaño de partícula, mayor resolución y menor gasto de la columna.

Fases Estacionarias para CLAR

Una fase estacionaria de uso común, designada TSK SW y hecha a base de gel de sílice con tamaño de poro controlado, proporciona de 10 000 a 16 000 platos teóricos por metro para la cromatografía de exclusión molecular (Tabla 23-11). La sílice se recubre de una fase hidrófila patentada que minimiza la adsorción de solutos. Otro medio para CLAR, llamado TSK PW, es un poliéter hidroxilado con tamaño de poro bien definido. Puede emplearse en el intervalo de pH de 2 a 12, mientras que las fases de sílice no suelen poder usarse a pH mayor de 8. Se utilizan polímeros hidrófobos patentados de composición no especificada para separar polímeros orgánicos en soluciones no acuosas.

Aplicaciones

Cromatografía

La filtración en gel se utiliza principalmente para separar mezclas de moléculas con distinto peso molecular. En la Fig. 23-33 se muestra una separación de proteínas por CLAR empleando detección espectrofotométrica.

Tabla 23-11
Sílice TSK SW para CLAR de exclusión molecular

Designación	Tamaño de poro	Intervalo de peso molecular para proteínas globulares
G2000SW	13	500-60 000
G3000SW	24	1 000-300 000
G4000SW	45	5 000-1 000 000
G5000SW	100	> 1 500 000

Fuente: Catálogo de cromatografía de líquidos de Perkin-Elmer.

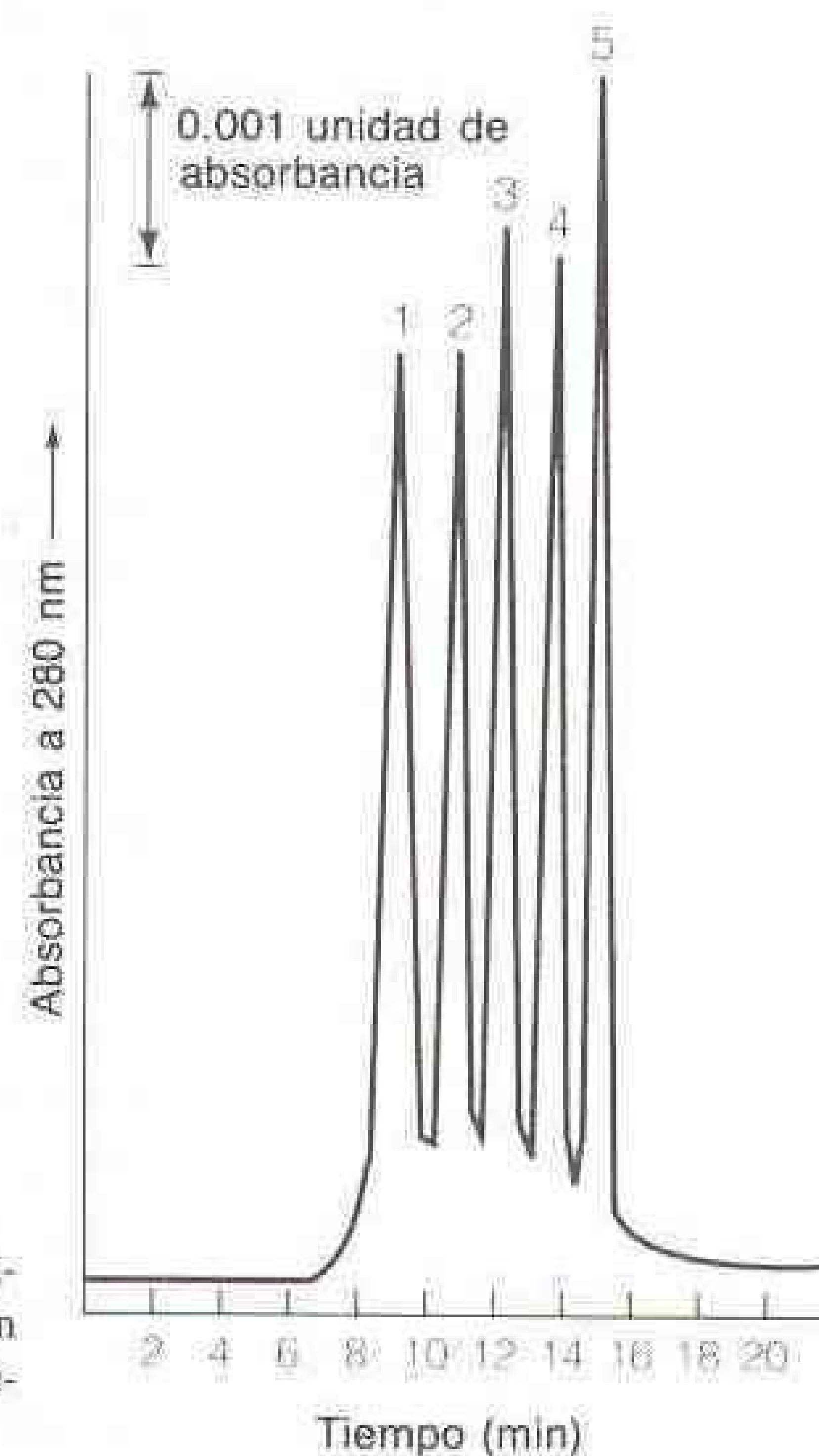


Figura 23-33
Separación de proteínas por cromatografía de exclusión molecular con columna de TSK 3000SW. [Cortesía de Varian Associates.]

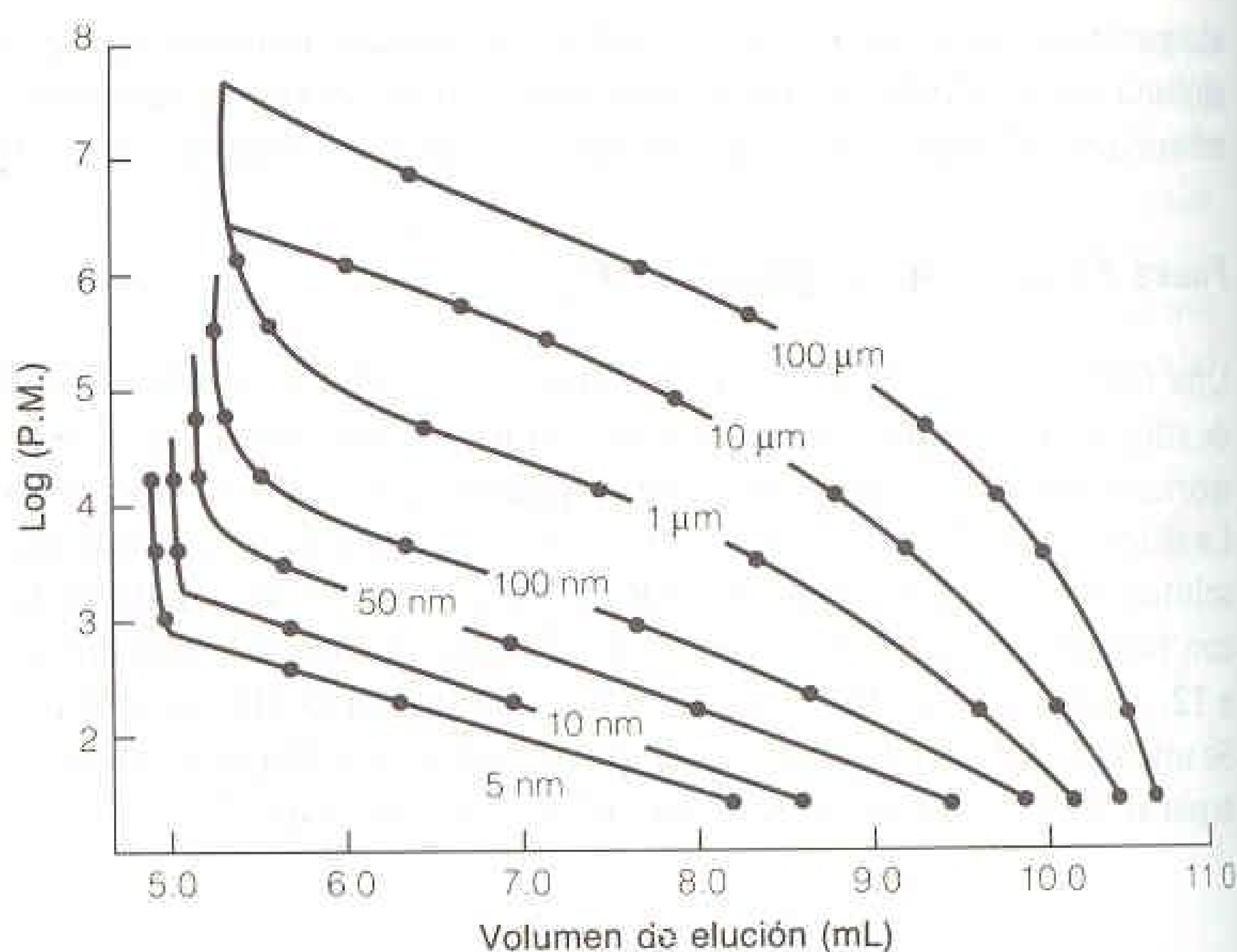


Figura 23-34
Gráfica de calibración del peso molecular para el poliestireno en una columna de exclusión molecular de μSpherogel$_{MR}$ de Beckman (7.7 mm de diámetro × 300 mm de longitud). Diferentes geles tienen tamaños de poro que van de 5 nm a 100 μm. [Cortesía de Anspec Company.]

Determinación del Peso Molecular

Para cada fase estacionaria, hay un intervalo en el cual existe una relación logarítmica entre peso molecular y volumen de elución, como se ilustra en la Fig. 23-34. Comparando la K_{pr} para un problema con la de una serie de patrones, es posible estimar el peso molecular del problema. Sin embargo, debe tenerse precaución, porque moléculas con el mismo peso molecular pero distinta forma exhiben diferentes características de elución. Es asimismo importante utilizar una fuerza iónica suficientemente elevada ($>$ 0.05 M) para eliminar la adsorción electrostática espuria del soluto debida a la presencia ocasional de sitios cargados en el gel.

Desalinización

Es posible eliminar sales de bajo peso molecular (o cualquier molécula pequeña) de soluciones que contienen moléculas grandes mediante el paso a través de una columna de filtración en gel. Esta técnica, llamada **desalinización,** es útil para modificar la composición del tampón de una solución de macromoléculas o para separar reactivos y productos pequeños de moléculas grandes después de una reacción química.

23-7 CROMATOGRAFÍA DE AFINIDAD

Es probable que la cromatografía de afinidad sea el desarrollo más razonado y potente en el campo de las separaciones. El principio se ilustra en la Fig. 23-9. Una molécula que presenta una interacción específica con sólo un soluto de una mezcla compleja se une covalentemente a la fase estacionaria de una columna. Cuando la muestra se hace pasar por la columna, sólo un soluto queda retenido en la fase estacionaria. Después de extraer por lavado totalmente las demás especies, el único soluto retenido se eluye al cambiar las condiciones para debilitar la unión entre el soluto y la fase estacionaria.

Ésta es la única forma de cromatografía en la que el químico *diseña* la fase estacionaria para que interactúe con un soluto en particular. La técnica se aplica en especial a la bioquímica, donde puede sacarse provecho de interacciones específicas bien conocidas como las que implican enzimas y sustratos o coenzimas, anticuerpos y antígenos, o receptores y hormonas. La cromatografía de afinidad también se ha utilizado para separar tipos de células entre sí.

La bibliografía sobre la aplicación de la cromatografía de afinidad en bioquímica aumenta de manera explosiva.[†] Aquí se menciona una aplicación de esta técnica a la separación de moléculas pequeñas en vez de macromoléculas. Las moléculas con grupos *cis*-diol coplanares (—C(OH)—C(OH)—) pueden separarse de una mezcla compleja haciéndola pasar por una columna a la que se ha unido ácido fenilborónico. El Affi-Gel 601 es una forma comercial[‡] de Bio-Gel P-6 en la que se incorpora ácido fenilborónico:

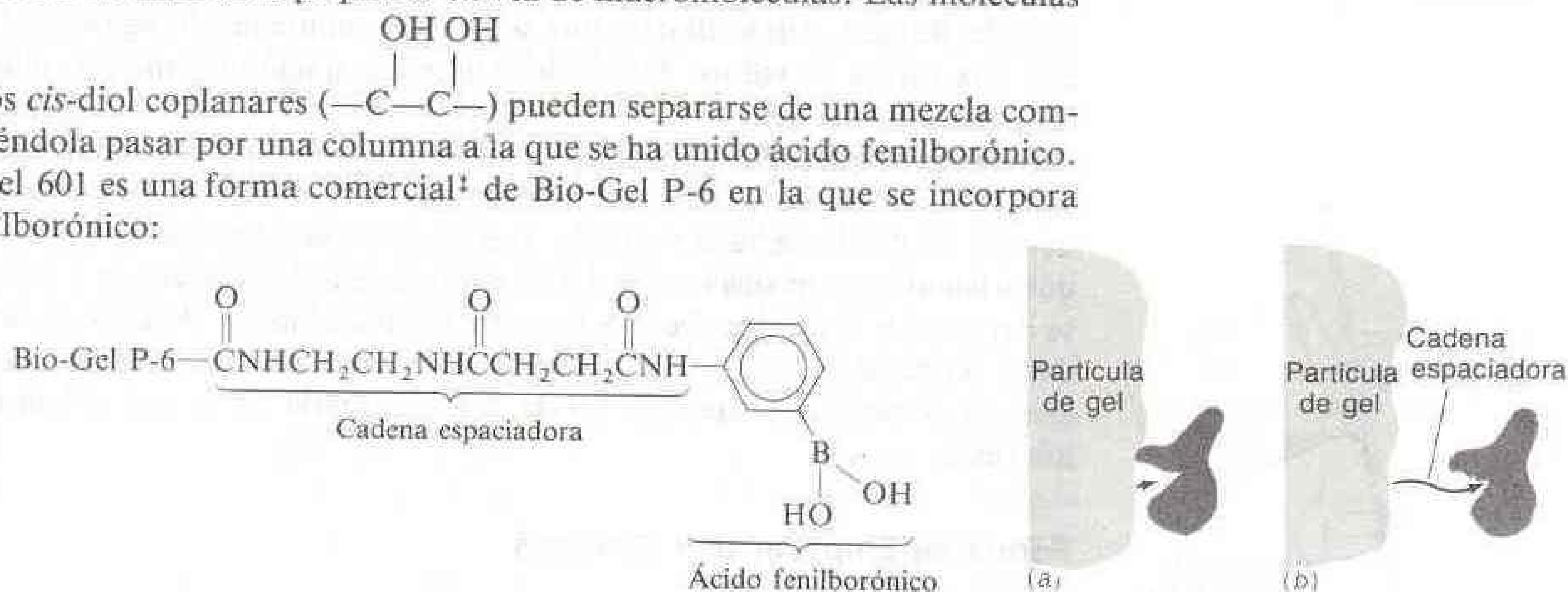


Figura 23-35
El uso de una cadena espaciadora permite que se establezcan interacciones entre el soluto y la fase estacionaria que de otra forma podrían estar impedidas por razones estéricas.

El ácido borónico forma un enlace covalente con los *cis*-dioles coplanares. De esta forma, pueden separarse nucleótidos (que tienen un grupo *cis*-diol) de desoxinucleótidos o de nucleótidos cíclicos sin *cis*-dioles. El nucleótido puede eluirse de la columna con un tampón que contiene citrato.

La cadena espaciadora en la estructura representada antes constituye una forma de alejar el ácido briónico del resto de la partícula de gel. Las cadenas espaciadoras se utilizan ampliamente en cromatografía de afinidad de macromoléculas que no pueden acercarse lo suficiente a las partículas de gel para unirse debido a impedimento estérico (Fig. 23-35).

23-8 OBSERVACIONES DE ORDEN PRÁCTICO EN TORNO A LA CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS CLÁSICA

Hay algo de arte en el vertido de columna con empaque uniforme, la aplicación correcta de la muestra y la obtención de bandas de elución simétricas. En esta sección se mencionan algunos de los aspectos prácticos de la cromatografía de líquidos en columna.

[†] Dos amenas revisiones que describen el alcance, el dominio de aplicación y la química de la cromatografía de afinidad para la bioquímica son las de R. R. Walters, *Anal. Chem.*, 57, 1099A (1985) e I. Parikh y P. Cuatrecasas, *Chem. Eng. News*, 26 ago., 1985; págs. 17-32. Puede encontrarse información práctica actualizada sobre cromatografía de afinidad en los siguientes boletines de los fabricantes: *Affinity Chromatography: Principles and Methods* (Piscataway, N.J.: Pharmacia Fine Chemical Co.); y *Materials, Equipment and Systems for Chromatography, Electrophoresis, Immunochemistry and HPLC* (Richmond, Calif.: Bio-Rad Laboratories).

[‡] Bio-Rad Laboratories, Richmond, California.

Una suspensión se obtiene mezclando un sólido finamente dividido con un líquido.

El gel se *añade* al solvente *Nunca* debe usarse agitación magnética.

Preparación de la Fase Estacionaria

Antes de vertir una columna, la fase estacionaria debe ponerse en equilibrio con el solvente. Para la alúmina y el gel de sílice, esto significa simplemente preparar una suspensión del sólido en el solvente adecuado. Para los geles de intercambio iónico o de exclusión molecular, deben seguirse las instrucciones del fabricante relativas al tiempo y la temperatura de equilibrio así como a las soluciones que pueden ser necesarias para que el gel se hinche y se hidrate completamente. Cuando se mezcla un gel anhidro con un solvente, las partículas deben esparcirse en la superficie del líquido, y debe dejarse que se asienten manteniendo agitación moderada con una varilla de vidrio. *Nunca* debe usarse agitación magnética, que destruye las partículas del gel.

Después de que el gel se haya equilibrado con el solvente, debe ponerse en suspensión en un volumen dos a cinco veces mayor de solvente y dejarse reposar hasta que del 90 al 95% se haya asentado. Las partículas más pequeñas (llamadas **finos**) que permanecen en suspensión deben eliminarse por decantación o aspiración. Si se dejaran en el gel, los finos reducirían apreciablemente el gasto de la columna. Debe repetirse varias veces el procedimiento para eliminar los finos. Numerosos geles se comercializan en una forma preequilibrada de la que se han eliminado los finos.

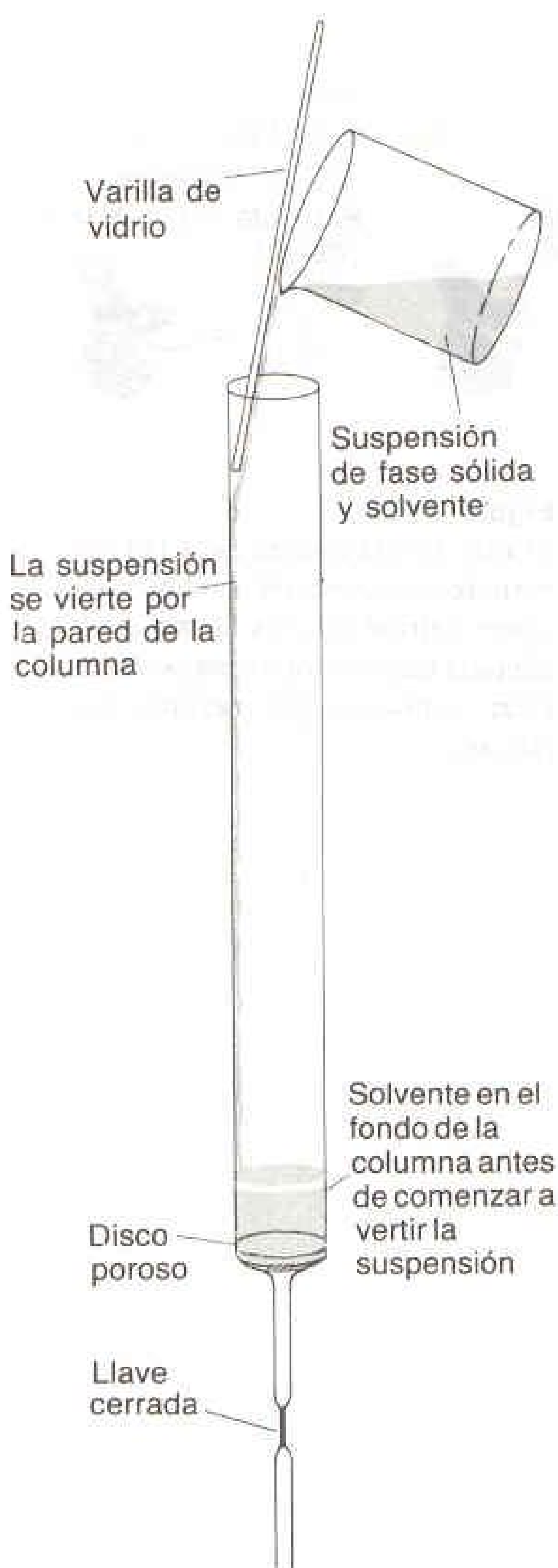


Figura 23-36
Una suspensión de la fase estacionaria en el solvente de partida debe vertirse cuidadosamente por la pared de la columna.

Forma de Empacar una Columna

Una vez que se ha equilibrado con el solvente, la fase estacionaria debe suspenderse en una cantidad suficiente de solvente de manera que el sólido ocupe la mitad o los dos tercios del volumen total cuando se asiente. La columna cromatográfica debe contener algunos centímetros de líquido antes de vertir el gel.

La suspensión se vacía entonces por la pared de la columna, dirigiéndola de preferencia con una varilla de vidrio (Fig. 23-36). La formación de espuma y las corrientes convectivas fuertes deben evitarse. Si la mayor parte de la columna debe llenarse con la fase estacionaria, es necesario contar con un volumen extra para contener la suspensión (de la que sólo aproximadamente la mitad es fase estacionaria). Para ello, conviene utilizar un embudo con vástago ancho adaptado a la parte superior de la columna con un tapón de goma. En el comercio existen depósitos que se enroscan en la parte superior de ciertas columnas. No es deseable vertir parte de la suspensión, dejar que se asiente y luego vaciar el resto. Ello crea discontinuidades en el lecho.

Cuando la totalidad de la suspensión se ha vaciado en la columna, debe dejarse reposar para que se asiente como una nieve fina. Después de que se han asentado unos centímetros, se inicia la salida lenta del solvente para empacar el resto. La presión hidrostática límite que fija el fabricante no debe rebasarse durante el empaque de la columna o durante cualquier otra operación cromatográfica. (La forma de medir la presión hidrostática se considera más adelante.)

Nunca debe dejarse que el líquido drene por debajo de la parte superior del gel en la columna. En caso contrario pueden producirse burbujas de aire y formar trayectorias de flujo irregular. El solvente debe dirigirse con suavidad hacia la pared de la columna o sobre la parte superior de una capa de unos centímetros de líquido arriba del empaque. *De ningún modo* debe permitirse que el solvente horade el lecho del gel.

Forma de Aplicar la Muestra

Para aplicar la muestra, el solvente se drena hasta que quede al nivel de la superficie del gel, y se suspende el flujo. A continuación, con una pipeta se aplica cuidadosamente la muestra en la pared de la columna. La muestra debe aplicarse de manera uniforme alrededor de la columna. Se drena de nuevo para que la muestra penetre en el gel y se suspende el flujo una vez más. Con una pipeta se aplican entonces cantidades *pequeñas* de solvente en la pared de la columna para completar la transferencia de la muestra al gel. Por último, con una pipeta se deja una capa de solvente, la cual se mantiene durante la operación de la columna.

Puesta en Operación de la Columna

El flujo suele mantenerse por sifonaje del solvente desde un depósito hacia la columna. El gasto apropiado depende del diámetro de la columna y del grado de separación entre los solutos. Para conseguir la máxima resolución se requiere generalmente un flujo muy lento. Para cada fase estacionaria debe consultarse la información del fabricante, a fin de seleccionar el gasto adecuado.

El gasto es regido por la presión hidrostática, que se mide como la distancia entre el nivel del líquido en el depósito y el nivel de la salida de la columna (Fig. 23-37a). Si se utiliza un **matraz de Mariotte** como depósito, la presión se mide entre el extremo inferior del tubo de entrada del aire y el nivel de la salida de la columna (Fig. 24-25b). En un depósito ordinario, la presión hidrostática que fuerza al líquido a salir es igual a la altura del nivel del líquido dentro del depósito respecto a la abertura de salida. Esta presión disminuye conforme el líquido sale del depósito. En un matraz de Mariotte, la presión que se ejerce en la parte inferior del tubo de entrada del aire debe ser igual a la presión atmosférica. Esta presión permanece constante a menos de que el nivel del líquido quede por debajo de cualquiera de los dos tubos. Por tanto, un matraz de Mariotte mantiene la presión constante durante la realización de la cromatografía.

La presión se mide entre el nivel de entrada y el de salida.

Un matraz de Mariotte mantiene una presión constante y por lo tanto un flujo constante.

Los líquidos que entran en contacto con un solvente orgánico cualquiera constituyen una fuente potencial de contaminación, debido a que los plastificadores utilizados en su manufactura pueden extraerse con alguno de los solventes. Cuando se trabaja con soluciones no acuosas, debe evitarse el uso de tubos de materiales como Tygon, y en su lugar deben usarse tubos de vidrio o de fluoroplásticos.

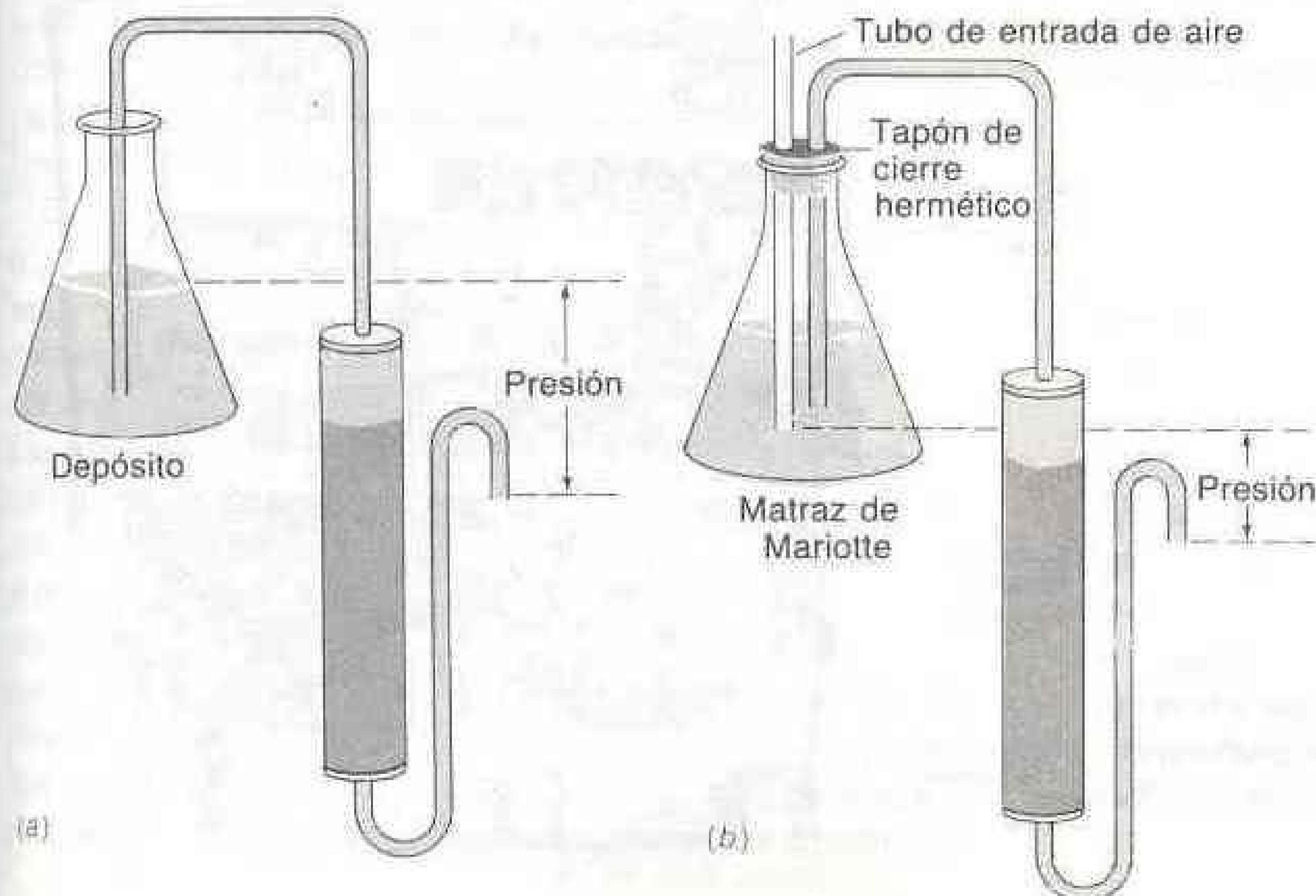


Figura 23-37
Forma en que se mide la presión hidrostática con (a) un depósito de solvente ordinario y (b) un matraz de Mariotte.

Obtención de Gradientes

En la cromatografía de intercambio iónico puede ser necesario un eluyente con gradiente de fuerza iónica para desalojar los solutos fuertemente retenidos en la fase estacionaria. Un dispositivo para obtener un gradiente que aumenta linealmente es el de la Fig. 23-38. Una solución con fuerza iónica baja se coloca en el compartimiento derecho, y un volumen igual de solución con fuerza iónica alta se coloca en el izquierdo. La primera fracción de líquido que sale del recipiente de la derecha tiene baja fuerza iónica. Conforme la solución del lado izquierdo fluye hacia el lado derecho para mantener los niveles iguales, la fuerza iónica del compartimiento de la derecha aumenta linealmente. La última fracción que sale del sistema tiene fuerza iónica igual a la del compartimiento de la izquierda.

Accesorios

En la Fig. 23-39 se muestra un montaje bastante completo para cromatografía de líquidos. El eluyente se envía a la columna por medio de una bomba peristáltica. El gasto es determinado por la velocidad de la bomba, por lo que no es necesario regular la presión hidrostática. El eluato pasa por una celda espectrofotométrica de flujo antes de alcanzar un colector de fracciones que cambia automáticamente los tubos de ensayo cuando en cada uno de ellos se ha colectado un volumen preestablecido. La absorbancia del eluato se registra con un graficador, el cual marca también cada momento en que el colector de fracción cambia los tubos.

Todos los equipos de cromatografía requieren considerable atención y paciencia, aunque las características automatizadas que se ilustran en la Fig. 23-39 permiten que uno vaya a casa y duerma tranquilamente mientras la columna funciona toda la noche.

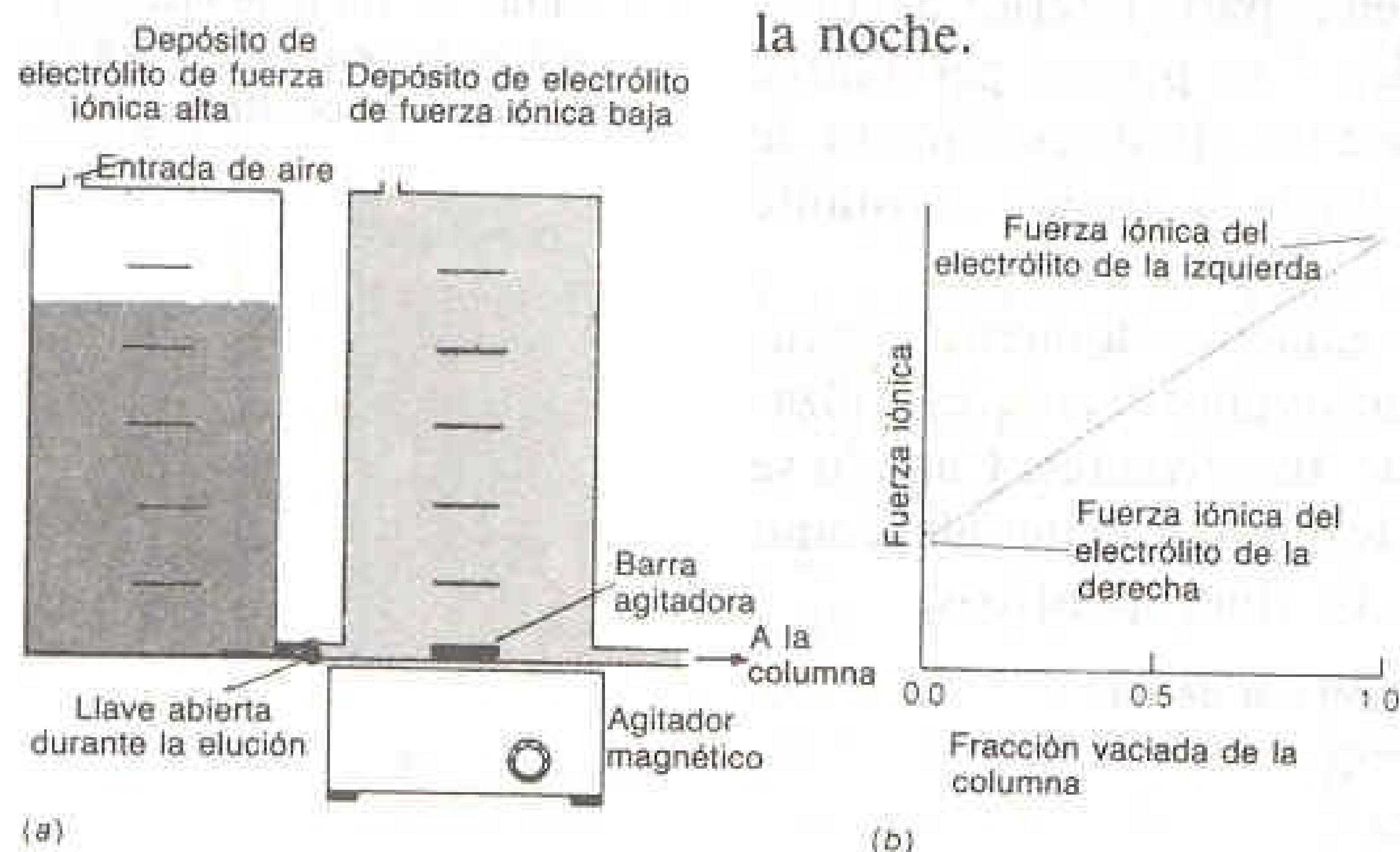


Figura 23-38
Dispositivo para la elución en gradiente.

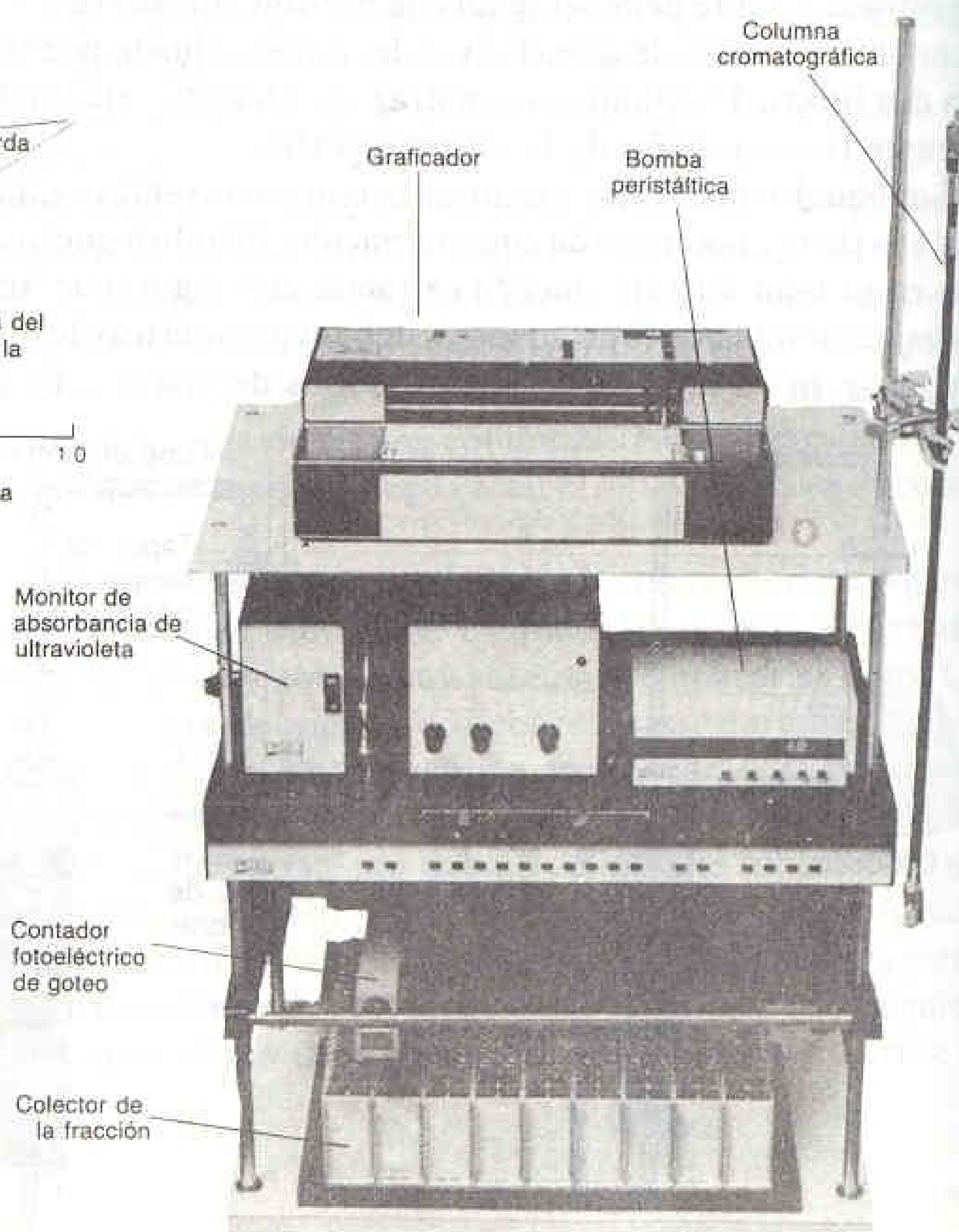


Figura 23-39
Equipo automatizado para la cromatografía de líquidos. [Cortesía de LKB-Produkter AB, Pleasant Hill, Calif.]

Resumen

En la cromatografía de gases, un líquido volátil o un soluto gaseoso son arrastrados por una fase móvil gaseosa que circula sobre un líquido estacionario que recubre un soporte sólido, o sobre una superficie sólida absortiva. Las columnas empacadas cortas tienen gran capacidad de soluto, pero baja resolución. Las columnas tubulares abiertas largas y estrechas tienen baja capacidad, pero producen excelente separación. Las columnas tubulares abiertas de sílice fundida pueden ser de pared recubierta, de soporte recubierto, o de capa porosa. Cada fase estacionaria líquida retiene principalmente los compuestos que pertenecen a su misma clase de polaridad. Entre las fases estacionarias sólidas comunes se incluyen alúmina y tamices moleculares. La programación de temperatura se utiliza para reducir los tiempos de elución de componentes que se retienen fuertemente. Sin afectar la eficiencia de separación, el gasto lineal puede incrementarse empleando H_2 o He en lugar de N_2 como gas portador. La inyección dividida es el procedimiento ordinario, mientras que la inyección sin división es mejor para análisis cuantitativo. La inyección sobre la columna es mejor para solutos térmicamente inestables. La detección de conductividad térmica tiene respuesta universal, pero la ionización a la flama es más sensible. Otros medios de detección son los de captura electrónica, fotometría de flama, detección de álcalis a la flama, espectrometría de masa y espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier. Un compuesto puede identificarse por su tiempo de retención en diferentes columnas y cuantificarse con base en el área bajo su pico de elución. Los factores de respuesta relacionan el área con la concentración de diferentes compuestos.

En la cromatografía de líquidos clásica se utilizan columnas empacadas grandes con fase móvil suministrada por gravedad (o bombeo a muy baja presión). Gel de sílice y alúmina son fases estacionarias comunes para cromatografía de absorción. La fuerza de elución indica la capacidad de un solvente dado de eluir solutos de la columna. Se utilizan cromatografía de capa fina y columnas de escala pequeña con objeto de elegir condiciones para separaciones preparativas en columnas grandes.

En la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (CLAR), el solvente se bombea a alta presión por una columna pequeña que contiene partículas de fase estacionaria con diámetro de 3 a 10 μm. A menor tamaño de partícula, más eficiente es la columna, pero mayor la resistencia al flujo. Las partículas microporosas esféricas e irregulares con superficie adsortiva o una fase líquida ligada son lo más común. En la cromatografía de fase normal, la fase estacionaria es polar, y se utiliza un solvente menos polar. En la cromatografía de fase inversa más común se emplea una fase estacionaria no polar y un solvente polar. La elección del procedimiento de separación se basa en el tamaño, la polaridad y la naturaleza iónica del soluto. Puede emplearse elución isocrática o en gradiente, con una bomba de pistón para proporcionar un flujo libre de pulsos. Las válvulas de inyección permiten una introducción precisa y rápida de la muestra, de preferencia a través de una columna guardia. La detección de ultravioleta es la más común; la de índice de refracción es más universal pero menos sensible. Los detectores electroquímicos y de fluorescencia son extremadamente sensibles, aunque selectivos. En la cromatografía de fluido supercrítico, los solutos no volátiles se separan por un proceso cuya eficiencia, rapidez y detección son más parecidos a los de la cromatografía de gases que los de la cromatografía de líquidos.

Las resinas y los geles de intercambio iónico contienen grupos cargados unidos covalentemente, los cuales atraen los contraiones del soluto (y ello excluye los iones del soluto que tienen la misma carga que la resina). Las resinas del tipo poliestireno son útiles para la separación de iones pequeños Una mayor cantidad de enlaces cruzados en la resina incrementa la capacidad, la selectividad y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los geles de intercambio iónico a base de celulosa y dextrán tienen poros grandes y baja densidad de carga, por lo que convienen para separar macromoléculas. Ciertos sólidos inorgánicos poseen propiedades de intercambiadores de iones utilizables en condiciones extremas de temperatura o radiación. Los intercambiadores de iones para CLAR se elaboran a base de sílice y polímero. Todos los intercambiadores de iones operan con base en el principio de acción de masa, y casi siempre se utiliza para las separaciones con gradiente de fuerza iónica creciente.

En la cromatografía de suspensión iónica, una columna separadora separa los iones de interés, y un supresor (de membrana o de columna) convierte el eluyente en una forma no iónica de manera que los analitos puedan detectarse por su conductividad. Como alternativa, en la cromatografía iónica de columna única se utiliza una columna de intercambio iónico y un eluyente de baja concentración. Si el eluyente absorbe luz, la detección espectrofotométrica es conveniente y sensible. En la cromatografía de par iónico se utiliza un aditivo iónico hidrófobo en el eluyente para hacer que una columna de fase inversa se comporte como columna de intercambio iónico.

La cromatografía de exclusión molecular se basa en la incapacidad relativa de las moléculas grandes de penetrar en los poros de la fase estacionaria. Las moléculas pequeñas pueden entrar en dichos espacios, de modo que presentan mayores tiempos de elución que las moléculas grandes. Se utiliza cromatografía de exclusión para separaciones basadas en el tamaño y para determinar de manera aproximada el peso molecular de macromoléculas. En la cromatografía de afinidad, el químico diseña una fase estacionaria para que interactúe con un soluto en particular en una mezcla compleja. Una vez que se han eluido todos los demás componentes, la especie deseada se libera por un cambio de las condiciones.

Terminología

adaptador de flujo (*flow adaptor*)
agua desionizada (*deionized water*)
cocromatografía (*co-chromatography*)
coeficiente de selectividad (*selectivity coefficient*)
columna de capa porosa (*porous-layer column*)
columna de pared recubierta (*wall-coated column*)
columna de soporte recubierto (*support-coated column*)
columna empacada (*packed column*)
columna guardia (*guard column*)
columna tubular abierta (*open tubular column*)
cromatografía de capa fina (*thin-layer chromatography*)
cromatografía de exclusión iónica (*ion-exclusion chromatography*)
cromatografía de fase normal (*normal-phase chromatography*)
cromatografía de fase inversa (*reverse-phase chromatography*)
cromatografía de fluido supercrítico (*supercritical fluid chromatography*)
cromatografía de gases (*gas chromatography*)
cromatografía de iones (*ion chromatography*)
cromatografía de líquidos de alto rendimiento (CLAR) (*high-performance liquid chromatography*)
cromatografía de par iónico (*ion-pair chromatography*)
cromatografía de supresión iónica (*suppressed-ion chromatography*)
cromatografía iónica de columna única (*single-column ion chromatography*)
derivación (*derivatization*)
desalinización (*desalting*)
detector de álcalis de flama (*alkali flame detector*)
detector de captura electrónica (*electron capture detector*)
detector de conductividad térmica (*thermal conductivity detector*)
detector de índice de refracción (*refractive index detector*)
detector de ionización de flama (*flame ionization detector*)
detector de ultravioleta (*ultraviolet detector*)
detector electroquímico (*electrochemical detector*)
detector fotométrico de flama (*flame photometric detector*)
Donnan, equilibrio de (*Donnan equilibrium*)
elución en gradiente (*gradient elution*)
elución isocrática (*isocratic elution*)
enlaces cruzados, formación de (*crosslinking*)
factor de respuesta (*response factor*)
filtración en gel (*gel filtration*)
finos (*fines*)
fluido supercrítico (*supercritical fluid*)
fuerza eluotrópica (*eluent strength*)
gel (*gel*)
hidrófilo (*hydrophilic*)
hidrófobo (*hydrophobic*)
índice de retención (*retention index*)
intercambiador de aniones (*anion exchanger*)
intercambiador de cationes (*cation exchanger*)
inyección dividida (*split injection*)
inyección sin división (*splitless injection*)
inyección sobre la columna (*on-column injection*)
Kovats, índice de (*Kovats index*)
Mariotte, matraz de (*Mariotte flask*)
partícula de fase ligada (*bonded-phase particles*)
partículas microporosas (*microporous particles*)
partículas peliculares (*pellicular particles*)
patrón interno (*internal standard*)
polarizabilidad (*polarizability*)
preconcentración (*preconcentration*)
resina (*resin*)
septo (*septum*)
serie eluotrópica (*eluotropic series*)
tamaño de malla (*mesh size*)
tamiz molecular (*molecular sieve*)
volumen intersticial (*void volume*)

Ejercicios

23-A. Cuando se disuelven y se separan por cromatografía de gases 1.06 mmol de 1-pentanol y 1.53 mmol de 1-hexanol, se obtienen picos con áreas relativas de 922 y 1 570 unidades, respectivamente.

(a) Calcule el factor de respuesta para el hexanol con respecto al pentanol como patrón interno.

(b) Cuando se agrega 0.57 mmol de pentanol a un problema que contiene hexanol, las áreas relativas de los picos cromatográficos son 843:816 (pentanol:Hexanol). ¿Cuánto hexanol contiene el problema?

23-B. Se sabe que un compuesto problema es miembro de la familia $(CH_3)_2CH(CH_2)_nCH_2OSi(CH_3)_3$.

(a) Con base en los siguientes tiempos de retención en cromatografía de gases, estime el valor de n en la formula química.

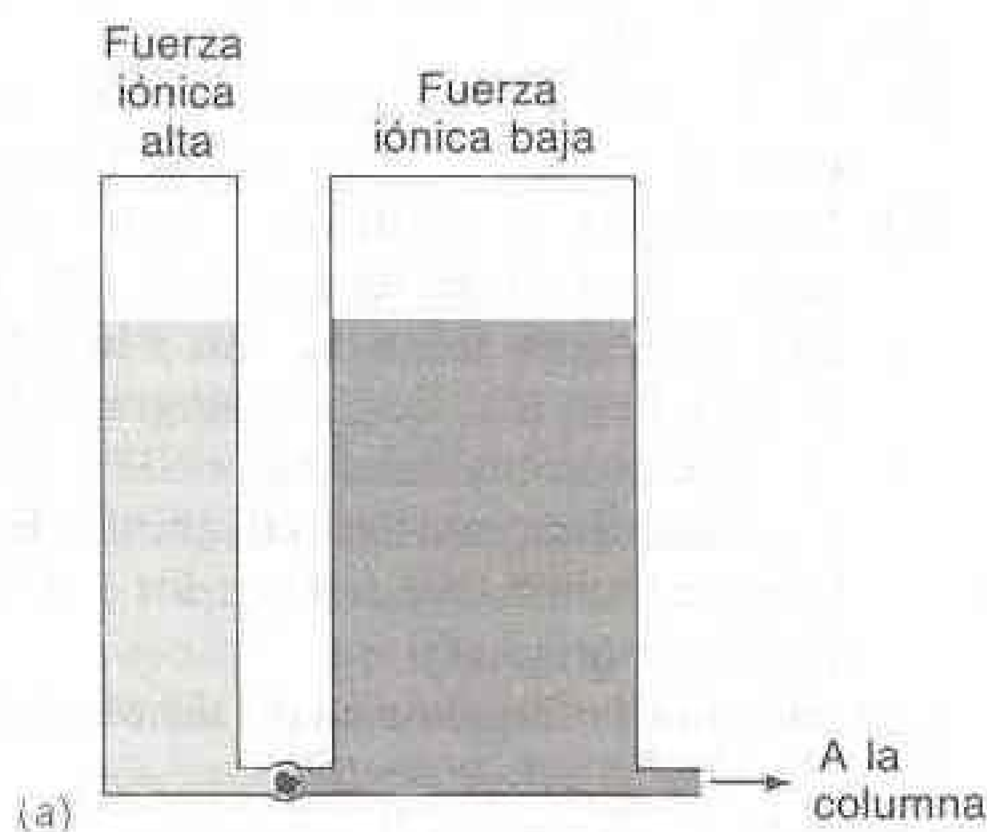
$n = 7$:	4.0 min	aire	1.1 min
$n = 8$:	6.5 min	problema:	4.25 min
$n = 14$:	86.9 min		

(b) Calcule el factor de capacidad para el problema.

23-C. En su forma comercial, el sulfato de vanidilo ($VOSO_4$) está contaminado con H_2SO_4 y H_2O. Se prepara una solución disolviendo 0.244 7 g de $VOSO_4$ impuro en 50.0 mL de agua. El análisis espectrofotométrico indica que la concentración del ion azul VO^{2+} es de 0.024 3 M. Se aplica una muestra de 5.00 mL a una columna de intercambio catiónico en la forma H^+ para fijar VO^{2+} y liberar H^+, el cual requirió 13.03 mL de NaOH 0.022 74 M para titularse. Halle el porcentaje en peso de cada componente ($VOSO_4$, H_2SO_4 y H_2O) en el sulfato de vanadilo.

23-D. Se eluye azul de dextrán 2000 en un volumen de 36.4 mL en una columna de 2.0 × 40 cm (diámetro & longitud) de Sephadex G-50.
(a) ¿A qué volumen de retención se esperaría la hemoglobina (P.M. 64 000)?
(b) ¿A qué volumen se espera el $^{22}NaCl$?
(c) ¿Qué volumen de retención tendría una molécula con $K_{pr} = 0.65$?

23-E. Construya una gráfica que muestre la forma cualitativa del gradiente de fuerza iónica que se produce en cada dispositivo de la figura que sigue.



Problemas

A23-1. ¿Por qué en la cromatografía de fase inversa aumenta la fuerza eluotrópica a medida que el solvente se hace menos polar, mientras que en la cromatografía de fase normal dicha fuerza aumenta al incrementarse la polaridad del solvente?

A23-2. (a) ¿Qué ventaja tiene la programación de temperatura en la cromatografía de gases?
(b) ¿Por qué es útil la elución en gradiente en la cromatografía de líquidos?
(c) ¿Qué tipo de gradiente se utiliza en la cromatografía de intercambio iónico?
(d) ¿Qué tipo de gradiente se emplea en la cromatografía de fluido supercrítico?

23-3. (a) ¿Cuáles son las ventajas y desventajas relativas de las columnas empacada y tubular abierta en la cromatografía de gases?
(b) Explique la diferencia entre las columnas tubulares abiertas de pared recubierta, de soporte recubierto y de capa porosa.
(c) ¿Cuál es la ventaja de una fase estacionaria ligada en la cromatografía de gases?

A23-4. (a) ¿Por qué en la cromatografía de gases las columnas tubulares abiertas proporcionan mayor resolución que las columnas empacadas?
(b) ¿Por qué aumenta la eficiencia (disminución en A.E.P.T.) de la cromatografía de líquidos al reducirse el tamaño de partícula de la fase estacionaria?
(c) ¿Por qué en la cromatografía de gases se obtienen mayores gastos lineales con H_2 y He que con N2, sin pérdida de eficiencia de la columna (Fig. 23-6)?
(d) ¿Por qué es mucho más plana la curva para partículas de 3 μm que las otras curvas de la Fig. 23-15?

A23-5. (a) Diga cuándo utilizaría inyección dividida, sin división o sobre la columna en la cromatografía de gases.
(b) Explique cómo funcionan el atrapamiento de solvente y el atrapamiento en frío en la inyección sin división.

A23-6 Indique a qué tipos de analitos responden los siguientes detectores para cromatografía de gases:
(a) de conductividad térmica
(b) de ionización a la flama
(c) de captura electrónica
(d) fotométrico de flama
(e) de álcalis de flama

A23-7. ¿Qué significa la designación "malla 200/400" en un matraz de fase estacionaria para cromatografía? ¿Cuál es el intervalo de tamaño de tales partículas? (Véase la Tabla 24-2.) ¿Qué partículas son menores, las de malla 100/200 o 200/400?

A23-8. Mencione dos métodos a pequeña escala que pueden utilizarse a fin de elegir un solvente y una fase estacionaria adecuados para separaciones cromatográficas a gran escala.

A23-9. ¿Por qué en la cromatografía de adsorción la fuerza eluotrópica del solvente es casi del todo independiente del soluto?

A23-10. ¿Por que se requiere alta presión en la CLAR? ¿Cuál es la diferencia entre partículas microporosas y peliculares para cromatografía? En cromatografía de líquidos, ¿qué es una fase ligada?

A23-11. Utilizando la Fig. 23-17, sugiera un tipo de cromatografía de líquidos para separar compuestos de cada una de las siguientes categorías:
- (a) bajo peso molecular ($< 2\,000$), soluble en octano
- (b) bajo peso molecular ($< 2\,000$), soluble en dioxano
- (c) bajo peso molecular ($< 2\,000$), iónico
- (d) alto peso molecular ($> 2\,000$), soluble en agua, no iónico, tamaño de 50 nm
- (e) alto peso molecular ($> 2\,000$), soluble en agua, iónico
- (f) alto peso molecular ($> 2\,000$), soluble en tetrahidrofurano, tamaño de 50 nm

A23-12. ¿Cuál es el objeto de la columna separadora y el supresor en la cromatografía de supresión iónica? Para la cromatografía catiónica, ¿por qué el supresor contiene resina de intercambio aniónico?

A23-13. Mencione los efectos del aumento en la cantidad de enlaces cruzados en una resina de intercambio iónico.

A23-14. ¿Qué es el agua desionizada? ¿Qué tipo de impurezas no elimina la desionización?

A23-15. (a) ¿Cómo puede utilizarse la cromatografía de exclusión molecular para medir el peso molecular de una proteína?
- (b) En la Fig. 23-34, ¿qué tamaño de poro es el más adecuado para la cromatografía de moléculas con peso molecular aproximado de 100 000?

A23-16. ¿Cuál es la finalidad del matraz de Mariotte?

A23-17. En este problema se utilizan algunos conceptos del Cap. 22. Un soluto no retenido pasa por una columna cromatográfica en 3.7 min, y el analito requiere 8.4 min.
- (a) Determine el tiempo de retención ajustado y el factor de capacidad para el analito.
- (b) El volumen de la fase móvil es 1.4 veces el volumen de la fase estacionaria. Halle el coeficiente de reparto para el analito.

A23-18. En la Fig. 22-11, los tiempos de retención no ajustados son de 1.0 min para el aire, 12.0 min para el octano, 13.0 min para el problema, y 15.0 para el nonano. Halle el índice de Kovats para el problema.

A23-19. Un compuesto eluye de una columna cromatográfica a un tiempo de retención ajustado $t_r' = 15.0$ min cuando la temperatura de la columna es de 373 K. A 363 K, $t_r' = 20.0$ min. Halle los parámetros a y b para la ecuación 23-1. Prediga t_r' a 353 K.

A23-20. Suponga que una solución que contiene I^- 6.3×10^{-8} M y p-diclorobenceno produce picos con área de 395 y 787, respectivamente, en el experimento de la Fig. 23-10.
- (a) Halle el factor de respuesta para el I^- con respecto al patrón interno, p-diclorobenceno.
- (b) Una solución problema de 3.00 mL que contiene I^- se trata con 0.100 mL de p-diclorobenceno 1.6×10^{-5} M, y la mezcla se diluye a 10.00 mL. Por cromatografía de gases se obtienen picos con área de 633 y 520 para I^- y p-clorobenceno, respectivamente. Encuentre la concentración de I^- en los 3.00 mL de problema original.

A23-21. Una columna de filtración en gel tiene radio (r) de 0.80 cm y longitud (l) de 20.0 cm.
- (a) Calcule el volumen de la columna, $V_t = \pi r^2 l$.
- (b) Se determina que el volumen intersticial (V_0) es de 18.1 mL, y un soluto se eluye a 27.4 mL. Halle K_{pr} para el soluto.

23-22. La capacidad de intercambio de la resina de intercambio iónico puede definirse como el número de moles de sitios cargados por gramo de resina seca. Describa la forma en que podría medirse la capacidad de intercambio de una resina intercambiadora de aniones utilizando NaOH o HCl patrones, o cualquier otro reactivo que se elija.

23-23. Considere una proteína con carga neta negativa, fuertemente adsorbida en un gel de intercambio aniónico a pH 8.
- (a) ¿Qué utilidad tendría un eluyente con gradiente de pH (de pH 8 a otro más bajo) para eluir la proteína? Suponga que la fuerza iónica del eluyente se mantiene constante.
- (b) ¿Qué utilidad tendría un gradiente de fuerza iónica (a pH constante) para eluir la proteína?

23-24. ¿Cómo debe modificarse la Fig. 23-38 para producir un gradiente lineal de fuerza iónica decreciente?

23-25. Proponga un esquema para separar trimetilamina, dimetilamina, metilamina y amoniaco, cada uno de los demás, mediante cromatografía de intercambio iónico.

23-26. Se realiza cocromatografía de un compuesto problema con heptano y decano. Los tiempos de retención corregidos son: heptano (12.6 min), decano (22.9 min), el problema (20.0 min). Tomando en

cuenta que la escala de índices de Kovats es logarítmica y que los índices para heptano y decano son de 700 y 1 000, respectivamente, halle el índice de Kovats para el compuesto problema.

23-27. Los compuestos ferritina (P.M. 450 000), transferrina (P.M. 80 000) y citrato férrico se separan por cromatografía de exclusión molecular en Bio-Gel P-300. La columna tiene longitud de 37 cm y diámetro de 1.5 cm. Se colectan fracciones de 0.65 mL de eluato. El máximo de cada pico se presenta a las siguientes fracciones: ferritina, 22; transferrina, 32; y citrato férrico, 84. (Esto es, el pico de la ferritina se presenta a un volumen de elución de $22 \times 0.65 = 14.3$ mL.) Suponiendo que la ferritina se eluye al volumen intersticial, halle K_{pr} para la transferrina y para el citrato férrico.

23-28. (a) En la Fig. 23-34, el volumen intersticial es el volumen al que las curvas ascienden verticalmente del lado izquierdo. ¿Cuáles son las moléculas de menor peso molecular excluidas de la columna con tamaño de poro de 10 nm?
(b) ¿Cuál es el peso molecular de las moléculas que eluyen a 6.5 mL de la columna de 10 nm?

23-29. Suponga que una resina de intercambio iónico (R^-Na^+) se introduce en una solución de NaCl. La concentración de R^- en la resina se fija en 3.0 M. Determine el cociente $[Cl^-]_o/[Cl^-]_i$ (donde *o* significa fuera (*out*) e *i* dentro (*in*) de la resina)
(a) cuando $[Cl^-]_o$ es 0.10 M
(b) cuando $[Cl^-]_o$ es 1.0 M
(c) Cuando la concentración de electrólito fuera de la resina se eleva, ¿aumenta o disminuye la fracción de electrólito dentro de la resina?

23-30. Los compuestos con enlaces $-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$ o $-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{NH_2}{\underset{|}{C}}-$ pueden analizarse por ruptura con peryodato. Por ejemplo, un mol de 1,2-etanodiol consume un mol de peryodato:

1,2-Etanodiol Peryodato
M.W. 62.068

Para analizar el 1,2-etanodiol, después de la oxidación con un exceso de IO_4^- se hace pasar la totalidad de la solución de reacción a través de una resina de intercambio aniónico que fija tanto IO_4^- como IO_3^-.[†] El IO_3^- se libera selectiva y cuantitativamente de la columna por elución con NH_4Cl. La absorbancia del eluato se mide a 232 nm ($\varepsilon = 900$ M^{-1} cm^{-1}) para hallar la cantidad de IO_3^- que se produce en la reacción. En un experimento, 0.213 9 g de 1,2-etanodiol se disuelven en 10.00 mL de agua. Posteriormente, 1.000 mL de la solución se trata con 3 mL de KIO_4 0.15 M y se somete a separación por intercambio iónico de IO_3^- del IO_4^- que no reaccionó. El eluato (diluido a 250.0 mL) tiene $A_{232} = 0.521$ en una celda con 1.000 cm de espesor, y un blanco tiene $A_{232} = 0.049$. Encuentre el porcentaje en peso de 1,2-etanodiol en la muestra original.

[†] J. X. Khym y W. E. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6380 (1960).

23-31. Las sustancias que siguen se cromatografiaron en una columna de filtración en gel. Estime el peso molecular de la sustancia problema.

Compuesto	V_r(mL)	Peso molecular
Azul de dextrán 2000	17.7	2×10^6
Adolasa	35.6	158 000
Catalasa	32.3	210 000
Ferritina	28.6	440 000
Tiroglobulina	25.1	669 000
Problema	30.3	?

23-32. (a) Se separan compuestos aromáticos no polares por CLAR empleando una fase ligada que contiene grupos ocatadecilo [$-(CH_2)_{17}CH_3$] unidos covalentemente a partículas de sílice. El eluyente es metanol al 65% (vol/vol) en agua. ¿Cómo habrían sido afectados los tiempos de retención de haberse usado metanol al 99%?
(b) Se hacen pasar ácido octanoico y 1-aminooctano por la misma columna que en la parte (a), usando metanol al 20% (vol/vol) en agua como eluyente, ajustado a pH 3.0 con HCl. Defina qué compuesto se espera que eluya primero, y diga por qué.

Ácido octanoico

1-Aminooctano

23-33. Suponga que una columna de CLAR produce perfiles gaussianos ideales para los cuales

$$\text{Área del pico} = (1.19)hw_{1/2}$$

donde h es la altura del pico y $w_{1/2}$ es el ancho a la altura media del pico. El detector mide la absorbancia a 254 nm. Una muestra que contiene una cantidad equimolar de los compuestos A y B se inyecta en la columna. Suponga que el compuesto A ($\varepsilon_{254} = 2.26 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1}) tiene $h = 128$ mm y $w_{1/2} = 10.1$ mm. El compuesto B ($\varepsilon_{254} = 1.68$

$\times\ 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$) tiene $w_{1/2} = 7.6$ mm. ¿Cuál es la altura del pico B en mm?

23-34. Una mezcla conocida de los compuestos C y D produce los siguientes resultados en CLAR:

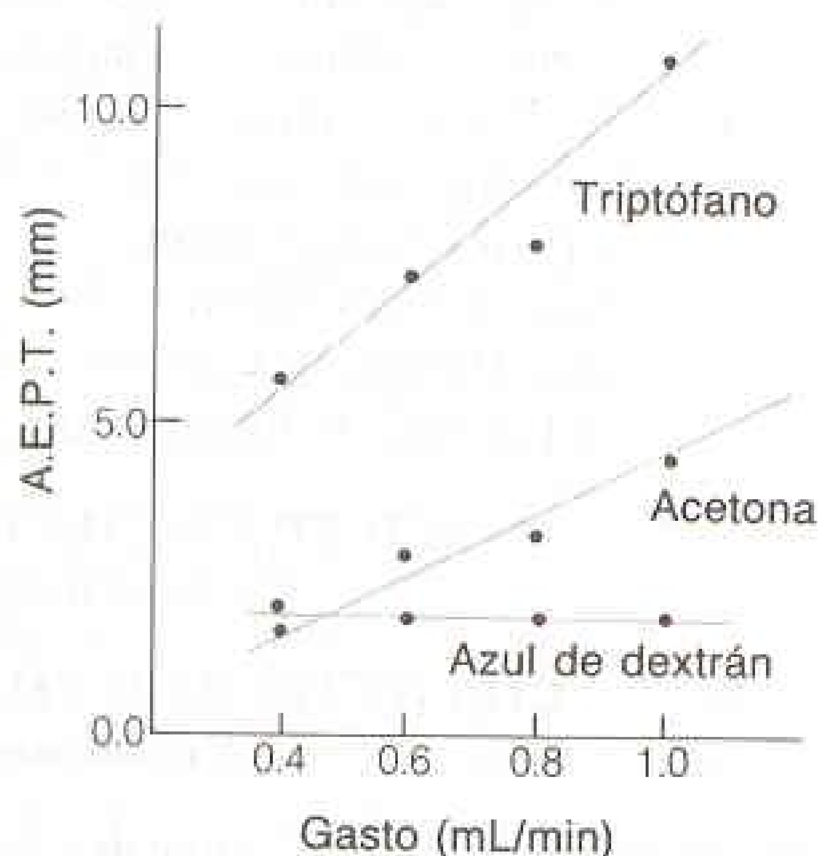
Compuesto	Concentración (mg/mL) en la mezcla	Área del pico (cm^2)
C	1.03	10.86
D	1.16	4.37

Se prepara una solución mezclando 12.49 mg de D más 10.00 mL de un problema que sólo contiene C, y se diluye a 25.00 mL. Las áreas de los picos son de 5.97 y 6.38 cm^2 para C y D, respectivamente. Halle la concentración de C (mg/mL) en el problema.

23-35. La gráfica muestra la dependencia de la A.E.P.T. respecto al gasto para la separación de tres compuestos por cromatografía de líquidos.

(a) Obsérvese que la A.E.P.T. es distinta para cada compuesto. Esta es una observación típica para diferentes compuestos en una misma columna. Explique por qué debe ser así.

(b) Los datos para el azul de dextrán son invariables, pero para el triptófano y la acetona, la A.E.P.T. aumenta con el gasto. Interprete racionalmente estas observaciones en términos de la ecuación de van Deemter, 2-39.



Gráfica de A.E.P.T. contra gasto para la separación de azul de dextrán (un polímero de alto peso molecular), acetona y triptófano en una columna de 50 × 0.4 cm de Sephadex G-25. [Tomado de J. M. Sosa, *Anal. Chem.*, **52**, 910 (1980).]

23-36. *Rendimiento teórico en cromatografía de gases.* A medida que disminuye el diámetro interno de una columna de cromatografía de gases, la máxima eficiencia posible de la columna aumenta (es decir, disminuye A.E.P.T.) y se reduce la capacidad de muestra. Para una fase estacionaria muy delgada (que se equilibra con rapidez con el analito), la altura mínima de plato teórico está dada por

$$\frac{\text{A.E.P.T.}_{\text{mín}}}{r} = \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1 + k)^2}}$$

donde r es el diámetro interno de la columna y k es la relación de capacidad.

(a) Halle el límite del término dentro del radical cuando $k \rightarrow 0$ (soluto no retenido) y cuando $k \rightarrow \infty$ (soluto infinitamente retenido).

(b) Si el radio de la columna es de 0.10 mm, halle A.E.P.T.$_{\text{mín}}$ para los dos casos de la parte (a).

(c) ¿Cuál es la máxima cantidad de platos teóricos en una columna de 50 m de longitud con radio de 0.10 mm si $k = 5$?

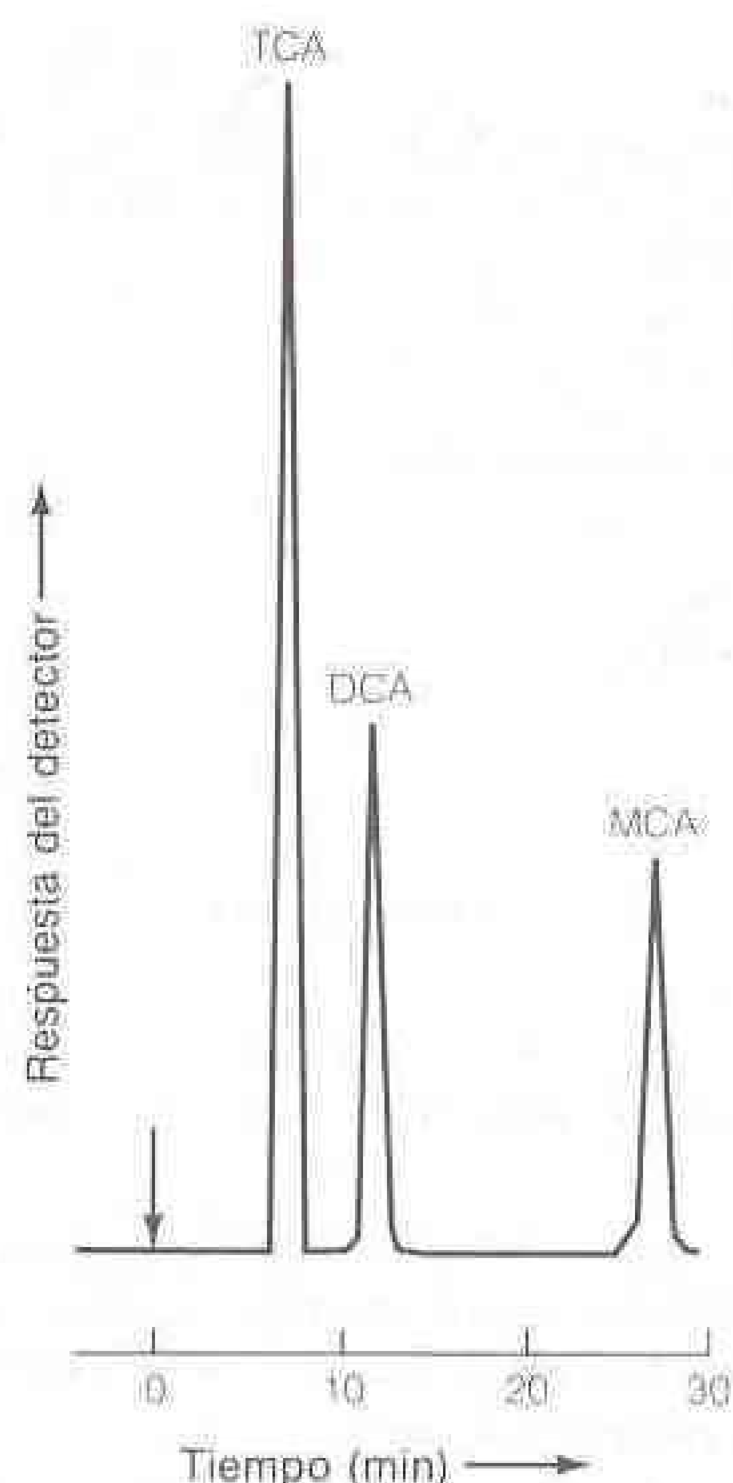
(d) La relación entre el factor de capacidad, k, y el coeficiente de reparto, K (ecuación 22-30), también puede expresarse como $k = 2dK/r$, donde d es el espesor de la fase estacionaria en una columna de pared recubierta y r es el diámetro interno de la columna. Halle k si $K = 1\ 000$, $d = 0.2\ \mu m$, y $r = 0.10$ mm.

23-37. *Número de separación.* En cromatografía, éste se define como

$$\text{Número de separación} = TZ = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{w_2 + w_1} - 1$$

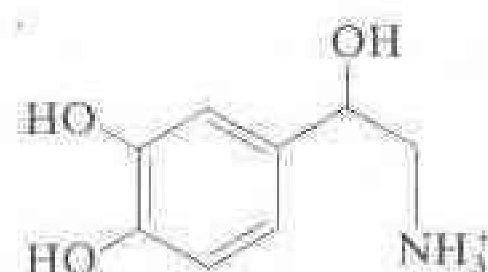
donde t_{ri} es el tiempo de retención del pico i, y w_i es el ancho del pico i a la altura media. (El símbolo TZ proviene de la palabra alemana *Trennzahl*, que significa "número de separación".) Si el ancho de todos los picos es el mismo, TZ indica cuántos picos pueden colocarse entre los picos 1 y 2, con resolución (Fig. 22-16) de 1.17 entre todos los picos. En la Fig. 22-11, supóngase que t_r(octano) = 14.3 min, t_r(nonano) = 18.5 min, y w = 0.5 min para ambos picos. Calcule el número de separación. ¿Parece en la Fig. 22-11 que esta cantidad de picos cabría entre el octano y el nonano?

23-38. *Cromatografía de exclusión iónica.* En esta técnica se separan compuestos iónicos de no electrólitos haciéndolos pasar por una columna de intercambio iónico. Los no electrólitos pueden penetran en la fase estacionaria, mientras que los compuestos iónicos son repelidos por las cargas fijas. Dado que los electrólitos tienen acceso a una menor proporción del volumen de la columna, se eluyen antes que los no electrólitos. En el cromatograma que se ilustra se observa la separación de los ácidos tricloroacético (TCA, pK_a = 0.66), dicloroacético (DCA, 1.30) y monocloroacético (MCA, 2.86) por medio de su paso por una resina de intercambio catiónico eluida con HCl 0.01 M. Explique por qué se separan los tres ácidos, y el orden de elución.

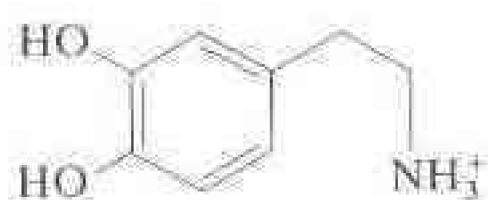


Separación de ácidos en una columna de intercambio catiónico. [Tomado de V. T. Turkelson y M. Richards, *Anal. Chem.*, **50**, 1420 (1978).]

23-39. El compuesto norepinefrina (NE), excretado en la orina humana, se determina de manera conveniente por cromatografía de par iónico utilizando una fase estacionaria de octadecilsilano y octil-sulfato de sodio como aditivo para la fase móvil. Se utiliza detección electroquímica (oxidación a 0.65 V respecto al electrodo de Ag|AgCl), con 2,3-dihidroxibencilamina (DHBA) como patrón interno. interno.



Catión norepinefrina (NE)



Catión 2,3-dihidroxibencilamina (DHBA)

Octil-sulfato de sodio

(a) Explique el mecanismo físico por el cual funciona una separación de par iónico.

(b) Una muestra de orina que contiene una cantidad desconocida de NE y una concentración fija agregada de DHBA presenta una razón pico NE/DHBA de 0.298 en el detector. Después se hacen pequeñas adiciones de patrón de NE, con los siguientes resultados:

Concentración agregada de NE	Cociente de las alturas de los picos de NE/DHBA
12 ng/mL	0.414
24 ng/mL	0.554
36 ng/mL	0.664
48 ng/mL	0.793

Utilizando el tratamiento gráfico de la adición de patrón de la Fig. 21-22, halle la concentración original de NE en la muestra.

23-40. *Fuerza eluotrópica y selectividad en CLAR de fase inversa.* La fuerza eluotrópica (también llamada *fuerza del solvente*) es una medida de la capacidad de un solvente de eluir solutos de una columna de cromatografía. A mayor fuerza eluotrópica, más fácilmente son eluidos los solutos y menores son los factores de capacidad. La *selectividad* es la capacidad de un solvente de "distinguir" entre distintos solutos y separarlos. Diferentes mezclas de los solventes A o B con agua tienen aproximadamente la misma fuerza eluotrópica cuando fuerza eluotrópica $= \phi_A \cdot \varepsilon_A = \phi_B \cdot \varepsilon_B$, donde ϕ_A y ϕ_B son las fracciones volumétricas de A o B en la mezcla, y ε está dada en la tabla que sigue.

Factores de fierza eluotrópica para la cromatografía de fase inversa

Solvente	ε	Solvente	ε
metanol	3.0	etanol	3.6
acetonitrilo	3.1	2-propanol	4.2
acetona	3.4	tetrahidrofurano	4.4
dioxano	3.5		

Tomado de L. R. Snyder e I. J. Kirkland, *Introducción to Modern Liquid Chromatography*, 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1979), pág. 264.

Así, una mezcla de 2-propanol al 40% (vol/vol) en agua tiene la misma fuerza de solvente que una mezcla de acetona al 50% en agua, porque $\phi_A \cdot \varepsilon_A = (0.40)(4.2) = \phi_B \cdot \varepsilon_B = (0.50)(3.4)$.

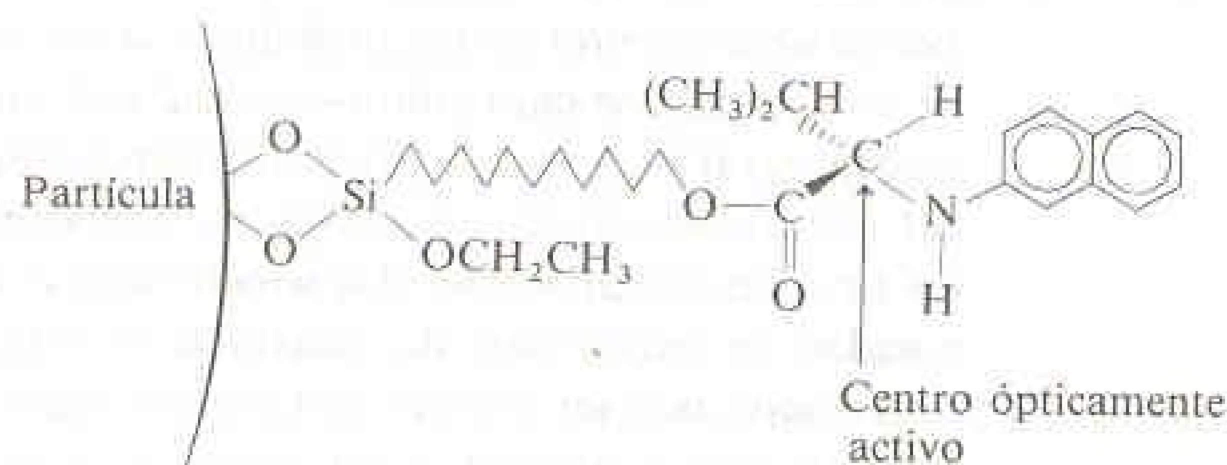
(a) ¿Cuál mezcla tiene mayor fuerza eluotrópica para la cromatografía de fase inversa, tetrafurano al 30% en agua o metanol al 40% en agua?

(b) ¿Cuál solvente se espera que produzca menores factores de capacidad para la mayoría de los solventes en la cromatografía de fase inver-

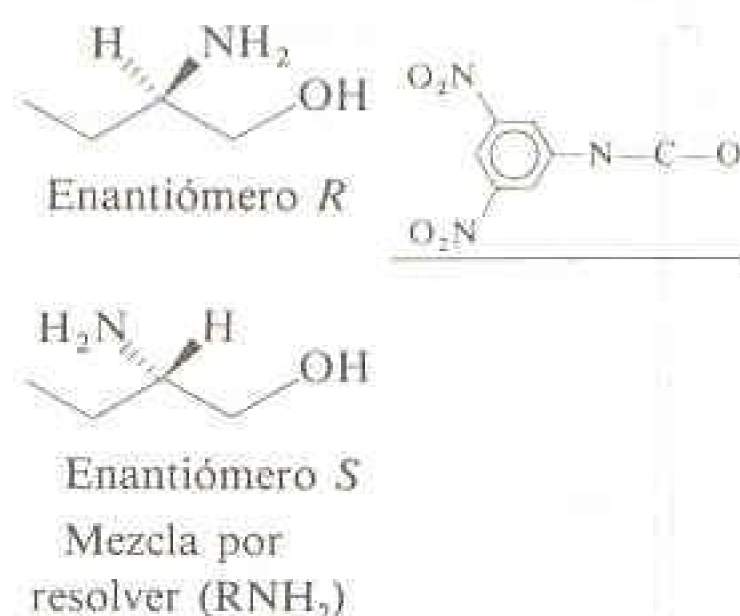
sa, tetrahidrofurano al 30% en agua o metanol al 40% en agua?

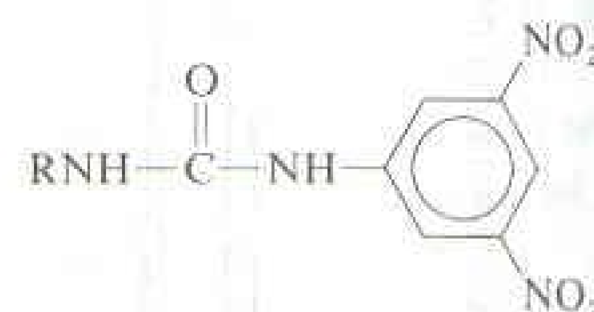
(c) Para solutos similares, es deseable mantener la fuerza eluotrópica aproximadamente constante en el transcurso de la cromatografía, de modo que un componente no requiera mucho más tiempo que otro para eluirse. Sin embargo, es necesario que haya alguna diferencia de retención, o de lo contrario los picos no se separarán. Si dos solutos tienen factor de capacidad razonable (digamos, entre 1 y 5) pero no presentan buena resolución entre sí, puede intentarse una mezcla de solventes distinta que dé por resultado factores de capacidad similares pero mejor resolución. Por ejemplo, dos componentes que no son separados por acetonitrilo en agua pueden serlo por tetrahidrofurano en agua. ¿Qué porcentaje en volumen de tetrahidrofurano en agua tiene la misma fuerza eluotrópica que acetonitrilo al 20% en agua?

23-41. Una fase estacionaria en extremo potente para separar isómeros ópticos por CLAR tiene la estructura



Para separar los isómeros ópticos de aminas, alcoholes o tioles, los compuestos se unen primero a un grupo nitro aromático que incrementa su interacción con la fase ligada y los hace observables con un detector espectrofotométrico.





Derivado aromático (mezcla de dos enantiómeros)

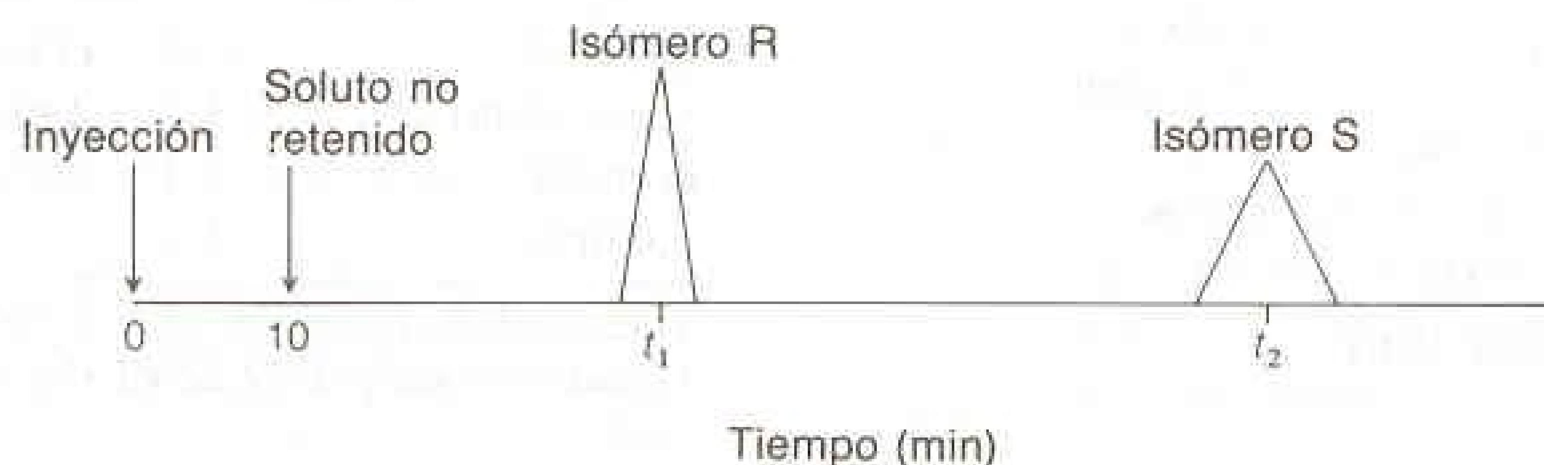
Cuando la muestra se eluye con 2-propanol al 20% (vol/vol) en hexano, el enantiómero *R* se eluye antes que el enantiómero S, con los siguientes parámetros cromatográficos:†

$$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{\overline{w}} = 7.7 \qquad \text{(Ecuación 22-40)}$$

$$\text{Factor de capacidad para el isómero } R = 1.35 \qquad \text{(Ecuación 22-27)}$$

$$\text{Retención relativa} = 4.53 \qquad \text{(Ecuación 22-26)}$$

donde $\overline{w}$ es el ancho promedio de los dos picos en su base. Se ilustra un cromatograma esquemático. Halle t_1, t_2 y $\overline{w}$, en minutos.



† W. H. Pirkle y T. C. Pochapsky, *J. Chem., Soc.*, **108**, 352 (1986).

24 Preparación de Muestras

En el análisis químico, los problemas reales comúnmente comienzan con una muestra que no es idónea para realizar con ella un experimento de laboratorio. La muestra puede ser un mineral, un fragmento de plástico, una urna de 2 000 años de antiguedad, un gran lago o una carga de carbón. La mayoría de los análisis químicos suelen consistir en cinco pasos:

1. Obtención de una muestra representativa del material por analizar.
2. Transformar la muestra en una especie adecuada para el análisis, lo que por lo general significa disolverla.
3. Eliminar o enmascarar las especies que podrían interferir en el análisis químico.
4. Realizar el análisis.
5. Interpretar los resultados.

La mayor parte de este libro ha girado en torno al paso 4, con alguna mención de los pasos 3 y 5. En el presente capítulo se consideran los pasos 1 y 2, así como algunos patrones para el análisis químico.

24-1 SELECCIÓN DE LA MUESTRA

En un experimento escolar, normalmente se tiene cuidado de asegurar que las muestras sean **homogéneas**; esto es, que tengan la misma composición en todas sus partes. La variación en los resultados analíticos debe reflejar solamente la habilidad de la persona que realiza el análisis y la variabilidad inherente al método analítico. En el mundo real, las muestras suelen ser **heterogéneas**; su composición varía entre sus partes. Algunos ejemplos de mezclas heterogéneas son una pila de mineral, un campo de sandías o el sedimento del fondo de un lago. En la Fig. 24-1 se muestra la variación en la concentración de aluminio en función de la profundidad del océano en un punto dado. Si sólo se toman muestras de agua a una profundidad, el resultado no será representativo de toda la columna de agua. Es fácil comprender que en los océanos profundos las capas superior e inferior no se mezclan con rapidez, pero incluso en lagos relativamente someros el mezclado es incompleto. Es probable que la capa más superficial esté en equilibrio con la atmósfera, y que la más profunda lo esté con el sedimento. Los gradientes de temperatura y de densidad del agua impiden el mezclado rápido. Cuando se analiza un material heterogéneo, el resultado final depende de la forma en que se elijan las muestras del material y de cómo se trate la muestra una vez colectada.

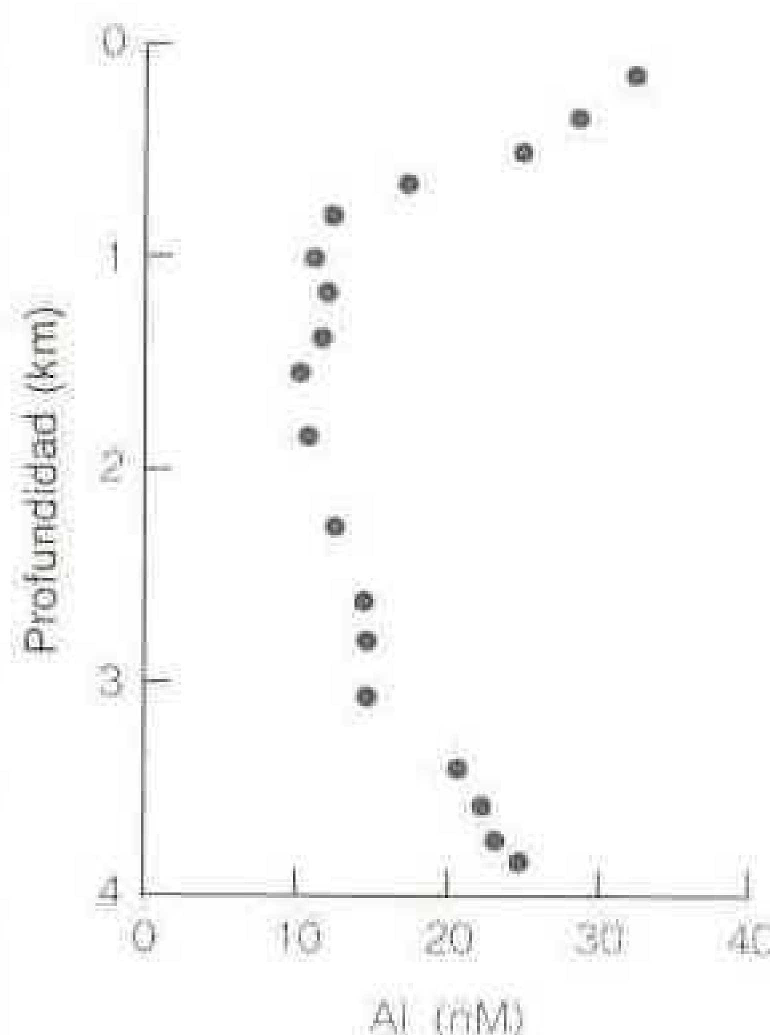


Figura 24-1
Concentración del aluminio en el agua de mar en función de la profundidad en el Océano Atlántico a 36°18′ de latitud norte y 72° 21′ de longitud oeste. [Tomado de C. I. Measures y J. M. Edmond, *Anal. Chem.*, **61**, 544 (1989).]

Tabla 24-1
Concentración de manganeso en suero que se almacena en recipientes lavados[†] y sin lavar de polietileno

Recipiente	Mn (ng/mL)
Sin lavar	0.85
Sin lavar	0.55
Sin lavar	0.20
Sin lavar	0.67
Promedio	0.57 ± 0.27
Lavado	0.096
Lavado	0.018
Lavado	0.12
Lavado	0.10
Promedio	0.84 ± 0.045

Fuente: J. Versieck, *Trends in Anal. Chem.*, **2**, 110 (1983).
[†] Los recipientes lavados se enjuagaron dos veces con agua destilada procedente de frascos de cuarzo, el cual introduce mucho menos contaminación del agua que el vidrio.

La composición de la muestra puede variar con el tiempo que transcurre después de que se le colecta, debido a cambios químicos internos, reacción con el aire o interacción de la muestra con el recipiente. Los recipientes de vidrio son notables por las reacciones de intercambio iónico en la superficie del vidrio, que pueden modificar la composición de especies iónicas vestigiales (trazas) presentes en una solución. Por este motivo, con frecuencia se emplean botellas colectoras de plástico (en especial teflón). Pero incluso los recipientes de plástico pueden ser fuentes de contaminación, en particular si no se lavan minuciosamente antes de su uso. La Tabla 24-1 ilustra el hecho de que el contenido de manganeso en muestras de suero sanguíneo aumenta en un factor de 7 cuando las muestras se almacenan en recipientes de polietileno no lavados. Las agujas de acero son una fuente común de contaminación por metales en el análisis bioquímico. Un adagio repetido hasta el cansancio y que pasa de un químico analítico a otro dice: "A menos de que se conozca con certeza la historia completa de una muestra cualquiera, el analista hará bien en no perder su tiempo analizándola."[†] La libreta de laboratorio del lector debe incluir información sobre la forma en que se colectó y almacenó la muestra, antes de describir cómo se analizó.

En la operación de muestreo participan varios conceptos. Un **lote** es el material completo del que se toman las muestras. Puede ser una carga de reactivos, toda el agua de un lago o el bazo de un caballo. A menudo, los lotes están formados por *unidades muestrales*, como las cajas individuales que constituyen la carga de un camión. Una **muestra bruta** es la que se toma del lote para análisis o almacenamiento; suele seleccionarse de modo que sea representativa del lote, y su elección es crítica para realizar un análisis válido. De la muestra bruta se toma una **muestra de laboratorio**, más reducida, la cual debe tener exactamente la misma composición que aquélla. Por ejemplo, ello podría lograrse pulverizando finamente toda una muestra bruta sólida, mezclándola bien y conservando una parte de ese polvo en un frasco para comprobación. Entonces se emplean **porciones de prueba** (*alícuotas*) de la muestra de laboratorio para realizar análisis individuales.

[†] R. E. Thiers, *Methods of Biochemical Analysis* (D. Glick, comp.), Vol. 5 (Nueva York: Interscience, 1957), pág. 274.

Es necesario contar con un plan cuidadoso para tomar partes de un lote y conformar una muestra bruta. Se colecta una **muestra al azar** (o muestra aleatoria) dividiendo el lote en muchos segmentos reales o imaginarios. Entonces se toman muestras de algunos segmentos determinados al azar, de preferencia con ayuda de una tabla de números aleatorios. En el caso de materiales altamente **segregados** (con regiones cuya diferencia de composición es obvia), se constituye una **muestra compuesta**, de modo que resulte tan representativa como sea posible del lote entero. Por ejemplo, si se observa que un sólido presenta tres zonas con volúmenes relativos de 1:6:3, una muestra compuesta consistiría en muestras de cada zona en una relación de volumen de 1:6:3. El muestreo en cada zona puede hacerse al azar. La muestra compuesta se homogeneiza (quizá moliéndola), y se toma una muestra de laboratorio. Se espera que la composición de la muestra compuesta sea representativa del lote completo.

24-2 ESTADÍSTICA DEL MUESTREO†

Para los errores aleatorios, la desviación estándar global, s_o, se relaciona con la desviación estándar del procedimiento analítico, s_a, y con la desviación estándar de la operación de muestreo, s_s:

$$s_o^2 = s_a^2 + s_s^2 \tag{24-1}$$

Varianza total = varianza analítica + varianza de muestreo

Puesto que el cuadrado de la desviación estándar es la **variancia**, se observa que la variancia del muestreo y la del análisis son aditivas. Una consecuencia de la ecuación 24-1 es que si s_a o s_s son suficientemente menores que s_o, es de escasa utilidad tratar de reducir la menor. Por ejemplo, si s_s es 10% y s_a es 5%, la desviación estándar global es 11% ($\sqrt{0.10^2 + 0.05^2} = 0.11$). Emplear un procedimiento analítico más costoso y tardado que reduzca la desviación estándar analítica a 1% sólo mejora la desviación estándar global de 11 a 10% ($\sqrt{0.10^2 + 0.01^2} = 0.10$).

Origen de la Variancia de Muestreo

Considérese una mezcla aleatoria de dos tipos de partículas sólidas. Si se elige parte de la mezcla para análisis, la teoría de la probabilidad permite establecer que es factible que nuestra muestra tenga la misma composición que la muestra bruta. Tal vez el lector se sorprenda al descubrir cuán grande debe ser una muestra para que el muestreo sea exacto.

Supóngase que una mezcla contiene n_A partículas del tipo A y n_B partículas del tipo B. Las probabilidades de extraer A o B de la muestra son

$$p = \text{probabilidad de extraer A} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \tag{24-2}$$

$$p = \text{probabilidad de extraer B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - p \tag{24-2}$$

Si se toman n partículas al azar, la cantidad esperada de partículas del tipo A es np, y a partir de la distribución binomial se sabe que la desviación estándar de muchas extracciones es

$$\sigma_n = \text{desviación estándar} = \sqrt{npq} \tag{24-4}$$

† B. Kratochvil y J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, **53**, 924A (1981); H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a. ed. (Nueva York: McGraw-Hill, 1975), Cap. 27.

Supóngase por ejemplo que la mezcla contiene 1% de partículas de KCl y 99% de partículas de KNO_3. Si se toman 10^4 partículas, ¿cuál es la cantidad esperada de partículas de KCl, y cuál será la desviación estándar de esa cantidad si el experimento se repite muchas veces? La cantidad esperada es simplemente

$$\text{Número esperado de partículas de} = np = (10^4)(0.01) = 100 \qquad (24\text{-}5)$$

y la desviación estándar será

$$\text{Desviación estándar} = \sqrt{npq} = \sqrt{(10^4)(0.01)(0.99)} = 9.9 \qquad (24\text{-}6)$$

Ésta es tanto la desviación estándar de la cantidad de partículas de KCl como la desviación estándar de la cantidad de partículas de KNO_3. Esto representa 9.9% del número esperado de partículas de KCl, pero sólo 0.1% del número esperado de partículas de KNO_3 (nq = 9 900). Si lo que se desea saber es cuánto nitrato hay en la mezcla, probablemente esta muestra es suficiente para la mayoría de los fines. Para el cloruro, una incertidumbre de 9.9% puede no ser aceptable.

¿Qué cantidad de muestra corresponde a 10^4 partículas? Supóngase que las partículas son esferas con diámetro de 1 mm, para cada una de las cuales el volumen es $4/3\pi r^3$ = 0.524 μL. La densidad del KCl es de 1.984 g/mL, y la del KNO_3 es de 2.109 g/mL, así que la densidad promedio de la muestra es de (0.01)(1.984) + (0.99)(2.109) = 2.108 g/mL. La masa de una mezcla que contiene 10^4 partículas es de (10^4)(0.525 × 10^{-3} mL)(2.108 g/mL) = 11.0 g. *Si se toman porciones de prueba de 11.0 g a partir de una muestra de laboratorio más grande, la desviación estándar del muestreo esperada para el cloruro es, sorprendentemente, de 9.9%.* La desviación estándar del muestreo para el nitrato será de sólo 0.1%.

Podrá hacerse una mezcla de partículas con diámetro aproximado de 1 mm moliendo partículas más grandes y haciéndolas pasar por un tamiz de malla 16, cuyo tamaño de poro es de 1.18 mm (Tabla 24-2). El sólido que atraviesa la malla se hace pasar entonces por un tamiz de malla 20, con abertura de 0.85 mm, y el material que no lo atraviesa se retiene. Esto da por resultado partículas con diámetro en el intervalo de 0.85 a 1.18 mm. Este intervalo de tamaño se expresa como *malla 16/20.*

Supóngase que en lugar del tamaño de partícula anterior se utiliza uno mucho más fino, de malla 80/120 (diámetro promedio = 150 μm, volumen promedio = 1.77 nL). Ahora la masa que contiene 10^4 partículas se reduce de 11.0 g a 0.037 2 g. Podría analizarse una muestra mayor y reducirse la incertidumbre del muestreo para el cloruro.

Tabla 24-2
Tamices estándares para prueba

Número de tamiz	Abertura de malla (mm)
5	4.00
6	3.35
7	2.80
8	2.36
10	2.00
12	1.70
14	1.40
16	1.18
18	1.00
20	0.850
25	0.710
30	0.600
35	0.500
40	0.425
45	0.355
50	0.300
60	0.250
70	0.212
80	0.180
100	0.150
120	0.125
140	0.106
170	0.090
200	0.075
230	0.063
270	0.053
325	0.045
400	0.038

EJEMPLO: Reducción de la Incertidumbre de Muestreo con una Mayor Porción de Prueba

¿Cuántos gramos de muestra con tamaño de malla 80/120 se requieren para reducir la incertidumbre de muestreo del cloruro a 1%?

Se busca una desviación estándar de 1% del número de partículas de KCl:

$$\sigma_n = \sqrt{npq} = (0.01)np$$

Con p = 0.01 y q = 0.99, se elevan al cuadrado ambos miembros y se despeja n, para hallar n = 9.9 × 10^5 partículas. Con un diámetro de partícula de 1.77 nL y densidad promedio de 2.108 g/mL, la masa de muestra requerida para una incertidumbre de muestreo del cloruro de 1% es

$$\text{Masa} = (9.9 \times 10^5)(1.77 \times 10^{-6}\ \text{mL})(2.108\ \text{g/mL}) = 3.69\ \text{g}$$

Incluso con un diámetro promedio de partícula de 150 μm, se debe analizar una porción completa de 3.69 g para reducir la incertidumbre de muestreo a 1%. No tiene caso utilizar un método analítico con precisión de 0.1%, porque la incertidumbre global seguirá siendo de 1% por efecto de la incertidumbre de muestreo.

No tiene caso reducir la incertidumbre analítica si la incertidumbre de muestreo es elevada, y viceversa.

Ahora debe ser claro que la incertidumbre de muestreo surge de la naturaleza aleatoria de la extracción de partículas de una mezcla. Si la mezcla es un líquido y las partículas son moléculas, hay unas 10^{22} partículas/mL. No se requiere un gran volumen de solución líquida homogénea para reducir el error de muestreo a un valor despreciable. Por otro lado, los sólidos deben molerse muy finamente y emplearse en grandes cantidades para asegurar una pequeña variancia de muestreo.

Suele ser necesario establecer posiciones intermedias, porque muchas muestras no pueden pulverizarse indefinidamente sin modificar su composición. Algunos sólidos que adsorben cantidades despreciables de agua cuando su área superficial es pequeña (tamaño de partícula grande) adsorben cantidades significativas cuando se incrementa su área superficial. El acto de moler un sólido suele contaminarlo con el material del aparato de molienda.

Muestreo de Materiales cuya Composición Varía al Azar

Ahora consideremos materiales heterogéneos en los cuales la variación de un lugar a otro es aleatoria. La mezcla de los sólidos KCl y KNO_3 en polvo es un ejemplo. Dos preguntas importantes son: "¿Cuánta muestra se requiere para reducir la variancia de muestreo a un nivel deseado?" y "¿Cuántas muestras deben analizarse para producir un nivel deseado de confianza en la respuesta?"

¿Cuánta Muestra Debe Analizarse?

En la Fig. 24-2 se ilustran los resultados experimentales para el muestreo del radioisótopo ^{24}Na en el hígado humano. El tejido se "homogeneizó" en una mezcladora (básicamente, igual a una licuadora doméstica), pero no es en realidad homogénea porque consiste en una suspensión de partículas pequeñas en agua. La cantidad promedio de cuentas radiactivas por segundo por gramo de muestra es de alrededor de 237. Cuando la masa de muestra para cada análisis es de alrededor de 0.009 g, la desviación estándar (ilustrada por la barra de error en el diagrama) es de ±31 cuentas por segundo por gramo de homogeneizado, lo cual corresponde a ±13.1% del valor medio (237). Cuando el tamaño de muestra se incrementa a unos

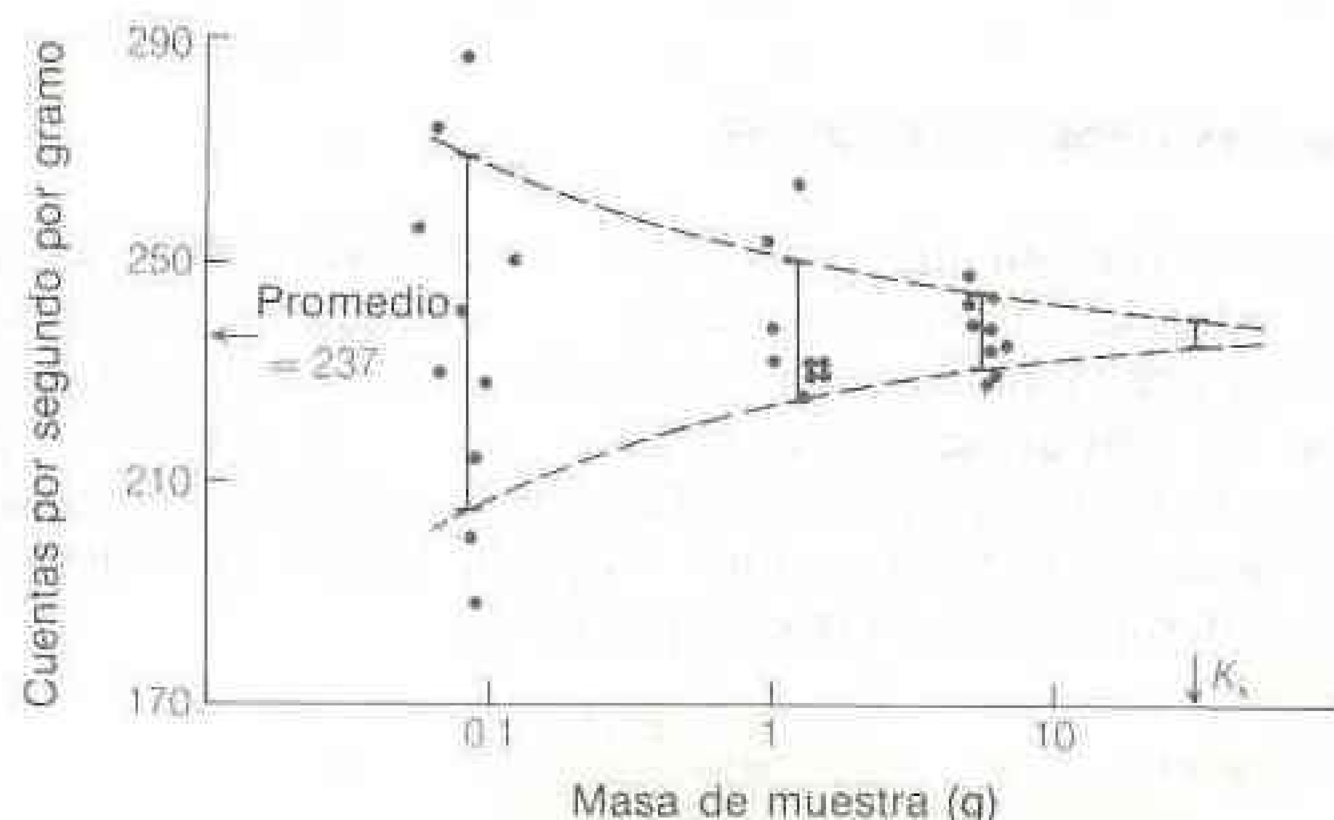


Figura 24-2
Diagrama de muestreo de resultados experimentales para ^{24}Na en homogeneizado de hígado. Los puntos son valores experimentales, y las barras de error se extienden ±1 desviación estándar respecto a la media. [B. Kratochvil y J. R. Taylor, *Anal. Chem.*, 53, 925A (1981); National Bureau of Standards Internal Report 80-2164, 1980, pág. 66.]

1.3 g, la desviación estándar disminuye a ±13 cuentas por segundo por gramo, o sea ±5.5% de la media. Para un tamaño de muestra cercano a 5.8 g, la desviación estándar se reduce a ±5.7 cuentas por segundo por gramo, o ±2.4% de la media.

La ecuación 24-4 indica que cuando las muestras se extraen de una mezcla de dos tipos de partículas (como las partículas de tejido hepático y las gotas de agua), la desviación estándar de muestreo es $\sigma_n = \sqrt{npq}$, donde p y q son las fracciones de cada tipo de partícula presente. La desviación estándar relativa es $\sigma_n/n = \sqrt{pq/n}$. La variancia relativa, $(\sigma_n/n)^2$, es por tanto

Tabla 24-3
Cálculo de la constante de muestreo para la Fig. 24-2

Masa de la muestra, m (g)	Desviación estándar relativa (%)	mR^2 (g)
0.09	13.1	15.2
1.3	5.5	39.1
5.8	2.4	33.5

$$\text{Variancia relativa} = R^2 = \left(\frac{\sigma_n}{n}\right)^2 = \frac{pq}{n} \Rightarrow nR^2 = pq \qquad (24\text{-}7)$$

Si se observa que el número de partículas extraídas, n, es proporcional a la masa de la muestra extraída, m, es posible reexpresar la ecuación 24-7 en la forma

$$mR^2 = K_s \qquad (24\text{-}8)$$

Donde m es la masa de la muestra, R es la desviación estándar relativa, y K_s se denomina *constante de muestreo*. K_s también puede interpretarse como la masa de muestra requerida para reducir a 1% la desviación estándar de muestreo relativa.

Veamos si la ecuación 24-8 describe los datos de la Fig. 24-2. En la Tabla 24-3 se observa que el producto mR^2 es aproximadamente constante para masas suficientemente grandes de muestra, pero la concordancia es baja para las muestras más pequeñas (0.09 g). Si atribuimos a variaciones aleatorias del muestreo la baja concordancia para masas pequeñas, es posible asignar el valor aproximado de 36 g a K_s en la ecuación 24-8. Este es el promedio que se obtiene con los tamaños de muestra de 1.3 y 5.8 g en la Tabla 24-3.

EJEMPLO: Masa de Muestra Requerida para Producir una Variancia de Muestreo Dada

Con la constante de muestreo $K_s \approx 36$ g, es posible plantear la pregunta "¿Qué masa de muestra en la Fig. 24-2 producirá una desviación estándar de muestreo de ±7%?"

$$m = \frac{36}{7^2} = 0.73 \text{ g}$$

Una muestra de 0.7 g debe producir una desviación estándar de muestreo aproximada de 7%. Esta es estrictamente una desviación estándar de muestreo. Si el procedimiento analítico tiene además incertidumbre significativa, la incertidumbre neta dependerá de ambos factores, como lo describe la ecuación 24-1.

¿Cuántas Muestras Deben Analizarse?

La contribución del muestreo a la incertidumbre global puede reducirse analizando más muestras.

En la sección anterior, se vio que se espera que una muestra única de 0.7 g produzca una desviación estándar de muestreo de ±7%. Ahora cabe preguntar "¿cuántas muestras de 0.7 g deben analizarse para producir una confianza de 95% de que la media se conoce con un error de ±5%?" Aún nos estamos refiriendo sólo a la incertidumbre de muestreo (y suponiendo que la incertidumbre analítica es mucho menor que la incertidumbre de muestreo). Un reagrupamiento de la ecuación de Student (4-6) permite contestar esta pregunta:

$$n = \frac{t^2 s_s^2}{e^2} \qquad (24\text{-}9)$$

donde n es el número de muestras necesarias, s_s es la desviación estándar de la operación de muestreo, y e es la incertidumbre buscada en el valor medio. Las cantidades s_s y e deben expresarse ambas como incertidumbres absolutas o ambas como incertidumbres relativas. El número t es el valor de la t de Student para el nivel de confianza de 95% y $n-1$ grados de libertad. Puesto que aún no se conoce n, puede emplearse el valor de t para $n = \infty$ con objeto de estimar n. Después se calcula un valor de n. El proceso se repite unas cuantas veces hasta que se halla un valor constante de n.

EJEMPLO: Muestreo de un Material Aleatoriamente Heterogéneo

Determinemos ahora cuántas muestras de 0.7 g deben analizarse para obtener 95% de confianza de que la media se conoce con error de ±5%. Con una muestra de 0.7 g se tiene $s_s = 7\%$, y se busca $e = 5\%$. Se expresarán ambas incertidumbres en forma relativa. Tomando $t = 1.960$ (de la Tabla 4-2 para 95% de confianza e ∞ grados de libetad) como valor de partida, se tiene

$$n \approx \frac{(1.960)^2(0.07)^2}{(0.05)^2} = 7.5 \approx 8$$

Para $n = 8$ existen 7 grados de libertad, de modo que un segundo valor de prueba de la t de Student (de la Tabla 4-2) es de 2.365. Un segundo ciclo de cálculo produce

$$n \approx \frac{(2.365)^2(0.07)^2}{(0.05)^2} = 11.0 \approx 11$$

Para $n = 11$ hay 10 grados de libertad y $t = 2.228$, de donde

$$n \approx \frac{(2.228)^2(0.07)^2}{(0.05)^2} = 9.7 \approx 10$$

Para $n = 10$, hay 9 grados de libertad y $t = 2.2262$, por lo que

$$n \approx \frac{(2.262)^2(0.07)^2}{(0.05)^2} = 10.0 \approx 10$$

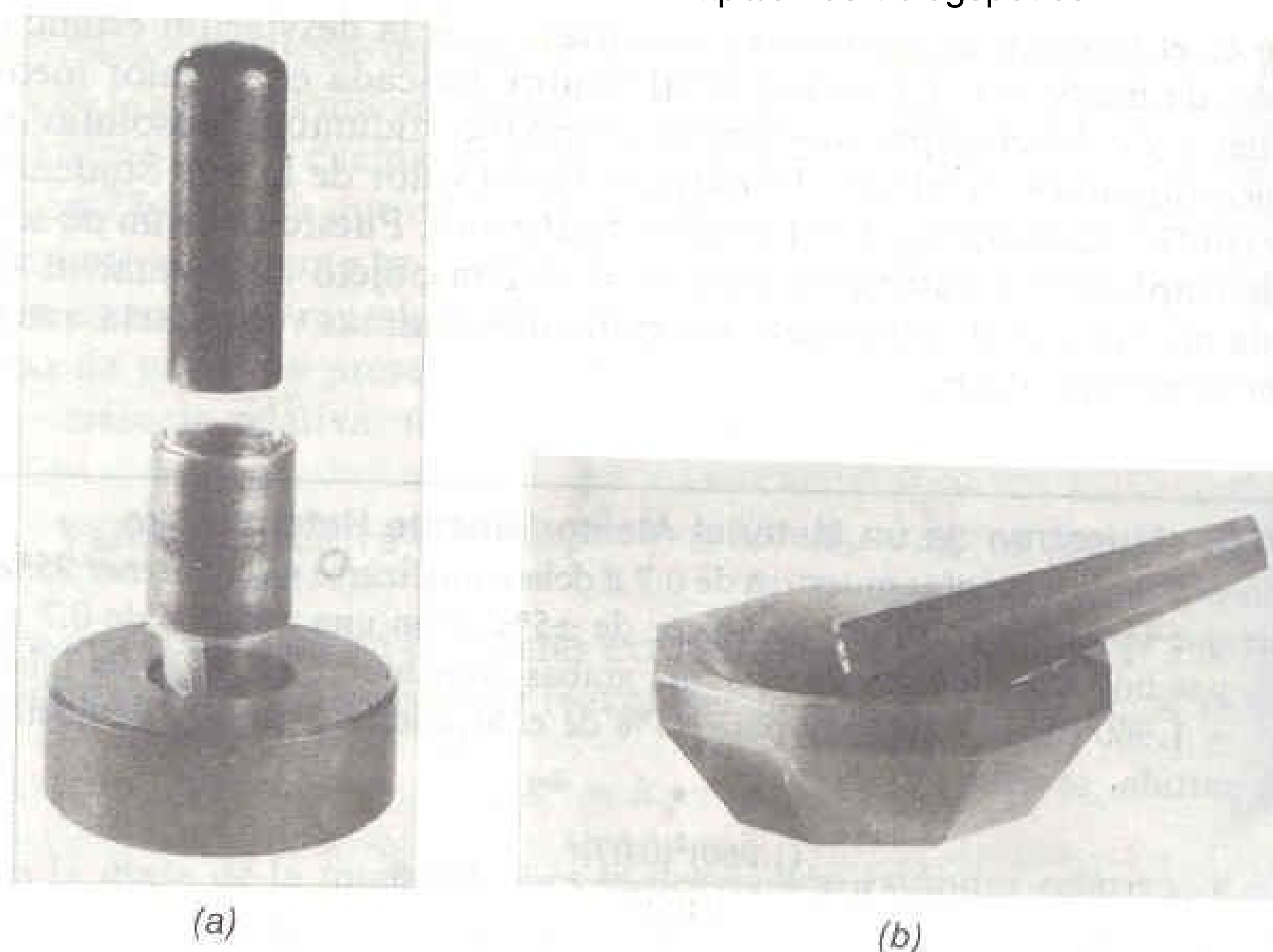
Los cálculos llevan a un valor constante cerca de $n = 10$, de modo que se requieren aproximadamente 10 muestras con tamaño de 0.7 g para medir el valor medio con error de 5% a un nivel de 95% de confianza.

Para el cálculo anterior se requirió algún conocimiento previo de la desviación estándar. Debe hacerse algún estudio preliminar de la muestra antes de planear el resto del análisis. Si existen muchas muestras similares por analizar, un análisis exhaustivo de una muestra puede permitir planear un análisis menos exhaustivo —pero igualmente adecuado— del resto de las muestras.

24-3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS[†]

Una vez que se ha seleccionado una muestra bruta, es necesario tomar una muestra de laboratorio y analizar porciones de prueba individuales. Si la muestra bruta es un líquido, un polvo fino o una suspensión, puede ser lo suficientemente homo-

[†] D. C. Bogen, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed. (P. J. Elving, E. Grushka e I. M. Kolthoff, comps.), Parte I, Vol. 5 (Nueva York: Wiley, 1982), Cap. 1; E. C. Dunlop y C. R. Ginnard, *Ibid.*, Cap. 2.



(a) (b)

Figura 24-3
Mortero y pistilo (a) de acero y (b) de ágata. El mortero es la base, y el pistilo es el instrumento para moler. [Cortesía de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.]

génea para obtener de ella directamente una muestra de laboratorio. Si se trata de un fragmento sólido, se le debe pulverizar a fin de que la muestra de laboratorio tenga la misma composición que la muestra bruta (dentro de la incertidumbre de muestreo permitida). Los sólidos pueden pulverizarse con **mortero y pistilo**, como los que se muestran en la Fig. 24-3. El mortero de acero (también llamado mortero de percusión o de "diamante") es un instrumento de acero templado en el cual ajustan estrechamente la camisa y el pistilo, ambos también de acero. Materiales duros y frágiles, como muchos minerales, pueden aplastarse golpeando ligeramente el pistilo con un martillo. El mortero de ágata (u otros similares de porcelana, mullita o alúmina) se utilizan para pulverizar finamente partículas pequeñas. Los morteros más económicos tienden a ser más porosos y a rayarse con mayor facilidad, lo cual provoca contaminación de la muestra con el material del mortero o restos de muestras tratadas antes con el instrumento. Si el material molido se desprende fácilmente, el mortero de porcelana puede limpiarse con papel tisú húmedo y enjuagando con agua destilada. Muestras más tenaces pueden limpiarse moliendo en el mortero un material inerte con HCl 4 M, o moliendo un limpiador abrasivo (como Ajax®), y lavando después con HCl y agua. El **molino de bolas** es otro instrumento de molienda en el que la muestra se mezcla con esferas de una cerámica de alta dureza y se hace girar en un tambor también de cerámica para pulverizar finamente la mezcla.

Las muestras *higroscópicas* capturan agua del ambiente con facilidad. En casos extremos, sus polvos sólo pueden manejarse en una cámara con guantes con una atmósfera muy seca.

Antes del análisis, los sólidos suelen secarse a 110°C a presión atmosférica a fin de eliminar el agua adsorbida. En algunos casos el agua se retiene en estas condiciones, y en otros casos la eliminación del agua causa cambios significativos en las propiedades de la muestra. El calentamiento puede provocar la evaporación de componentes volátiles de la muestra, o bien hacer que ésta se descomponga. Algunas muestras simplemente se almacenan en un ambiente en el que se estabilicen a un nivel de humedad constante y reproducible.

Una vez que se obtiene la muestra de laboratorio, se le disuelve para el análisis de los constituyentes deseados. Es importante disolver toda la muestra, o de lo contrario existirá la duda de si se disolvió todo el analito de interés. Si la muestra no se disuelve en condiciones moderadas, puede recurrirse a la *digestión ácida* o la *fusión*. La materia orgánica puede destruirse por *combustión* o *calcinación húmeda* a fin de dar a los elementos inorgánicos una forma adecuada para el análisis.

Disolución de la Materia Orgánica con Ácido

En la Tabla 24-4 se enumeran algunos ácidos comunes utilizados para disolver sustancias orgánicas. Los ácidos no oxidantes HCl, HBr, HF, H_3PO_4, H_2SO_4 diluido y $HClO_4$ diluido disuelven metales por la reacción redox

$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2 \qquad (24\text{-}10)$$

Los metales con potenciales de reducción negativos normalmente se disuelven; aunque algunos, como el aluminio, forman una capa protectora de óxido que inhibe la disolución. Muchos compuestos inorgánicos también se disuelven en ácidos concentrados calientes. En recipientes abiertos, de los ácidos calientes se pierden las especies volátiles que se forman por protonación de aniones como carbonato ($\rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2$), sulfuro ($H_2S$), fosfuro ($PH_3$) y borato ($H_3BO_3$). También pueden perderse otros compuestos volátiles, por ejemplo algunos haluros metálicos como

Tabla 24-4
Ácidos para disolución de muestras

Ácido	Composición típica	Observaciones
HCl	37%, densidad 1.19 g/mL	Ácido no oxidante útil para muchos metales óxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos. La composición de ebullición constante a 109°C es HCl al 20% (véase el Problema 11-46).
HBr	48-65%	Similar al HCl en sus propiedades como solvente. La composición de ebullición constante a 124°C es HBr al 48%.
H_2SO_4	95-98%, densidad 1.84 g/mL	Buen solvente a su punto de ebullición, de 338° C. Ataca los metales, y deshidrata y oxida compuestos orgánicos.
H_3PO_4	85%, densidad 1.70 g/mL	El ácido caliente disuelve óxidos que son insolubles a otros ácidos. Se hace anhidro por encima de los 150°C. Se deshidrata a ácido pirofosfórico ($HPO_3—O—PO_3H$) a más de 200°C, y se deshidrata aún más a ácido metafosfórico ($[HPO_3]_n$) arriba de los 300°C.
HF	50%, densidad 1.16 g/mL	Utilizado principalmente para disolver silicatos, formando SiF_4. Este producto y el exceso de HF se eliminan agregando H_2SO_4 o $HClO_4$ y calentando. La composición de ebullición constante a 112°C es HF al 38%. Se utiliza en recipientes de teflón, plata o platino. Es extremadamente nocivo cuando entra en contacto con la piel o se inhala.
$HClO_4$	60-72%, densidad 1.54-1.67	No es oxidante cuando está frío o diluido, pero caliente y concentrado es un oxidante de gran potencia (y explosivo), especialmente útil para materia orgánica que ya ha sido oxidada parcialmente por HNO_3 caliente. La composición de ebullición constante a 2203°C es $HClO_4$ al 72%. **Antes de usar $HClO_4$, la muestra debe evaporarse casi a sequedad varias veces con HNO_3 caliente, para destruir toda la materia orgánica posible.**

$SnCl_4$ y $HgCl_2$, y ciertos óxidos moleculares como OsO_4 y RuO_4. El ácido fluorhídrico es especialmente útil para disolver silicatos a temperaturas cercanas a los 110°C. Pueden emplearse recipientes de vidrio o platino para todos los ácidos excepto HF, para el cual se evita el vidrio y se prefieren recipientes de teflón, plata o platino. Para la mayoría de los fines deben emplearse ácidos de la mayor calidad posible, a fin de minimizar la contaminación de la muestra por el reactivo concentrado.

El HF es extremadamente nocivo si se toca o aspira. En caso de contacto con la piel, se sumerge en agua la parte afectada, se cubre la piel con gluconato de calcio (u otra sal de calcio) y se busca asistencia médica.

Las sustancias que no se disuelven en ácidos no oxidantes pueden hacerlo en los ácidos oxidantes HNO_3, H_2SO_4 caliente concentrado, o $HClO_4$ caliente concentrado. El ácido nítrico ataca la mayoría de los metales, pero no Au y Pt, los cuales se disuelven en una mezcla 3:1 (vol/vol) de $HCl:HNO_3$, llamada **agua regia.** Oxidantes fuertes como Cl_2 o $HClO_4$ en HCl a alta temperatura disuelven sustancias tan resistentes como el iridio. Una mezcla de HNO_3 y HF ataca los resistentes carburos, nitruros y boruros de Ti, Zr, Ta y W. El $HClO_4$ caliente concentrado es un oxidante potente (y **peligroso**) cuyo poder oxidante se eleva agregándole H_2SO_4 concentrado y catalizadores como V_2O_5 o CrO_3. (Su empleo se describe más adelante en la subsección Descomposición de Sustancias Orgánicas.)

En un útil procedimiento de digestión aplicable a sustancias orgánicas e inorgánicas se utiliza una **bomba** (un recipiente sellado) de digestión recubierta de teflón, que se calienta en un horno de microondas. El aparato de la Fig. 24-4 tiene volumen de 23 mL y puede usarse para digerir hasta 1 g de materia inorgánica (o 0.1 g de materia orgánica, lo cual libera una gran cantidad de $CO_2(g)$) en hasta 15 mL de ácido concentrado. En un minuto, un horno de microondas doméstico incrementará a 200°C la temperatura del contenido de la bomba. Una característica de seguridad fundamental es que el montaje de la tapa se deforma y libera el gas del recipiente cuando la presión interna excede los 8 MPa (80 atm). La bomba para el calentamiento por microondas no puede manufacturarse de metal, pues éste absorbe las microondas. También se emplean bombas metálicas recubiertas de Teflón, pero éstas se calientan en un horno ordinario. Una ventaja de las bombas en general es que se enfrían antes de abrirse, lo cual impide la pérdida de muchos productos volátiles.

Disolución por Fusión de Sustancias Inorgánicas

Las muestras que no se disuelven en ácidos suelen poder disolverse en un **fundente** inorgánico derretido (Tabla 24-5). El problema, finamente pulverizado, se mezcla

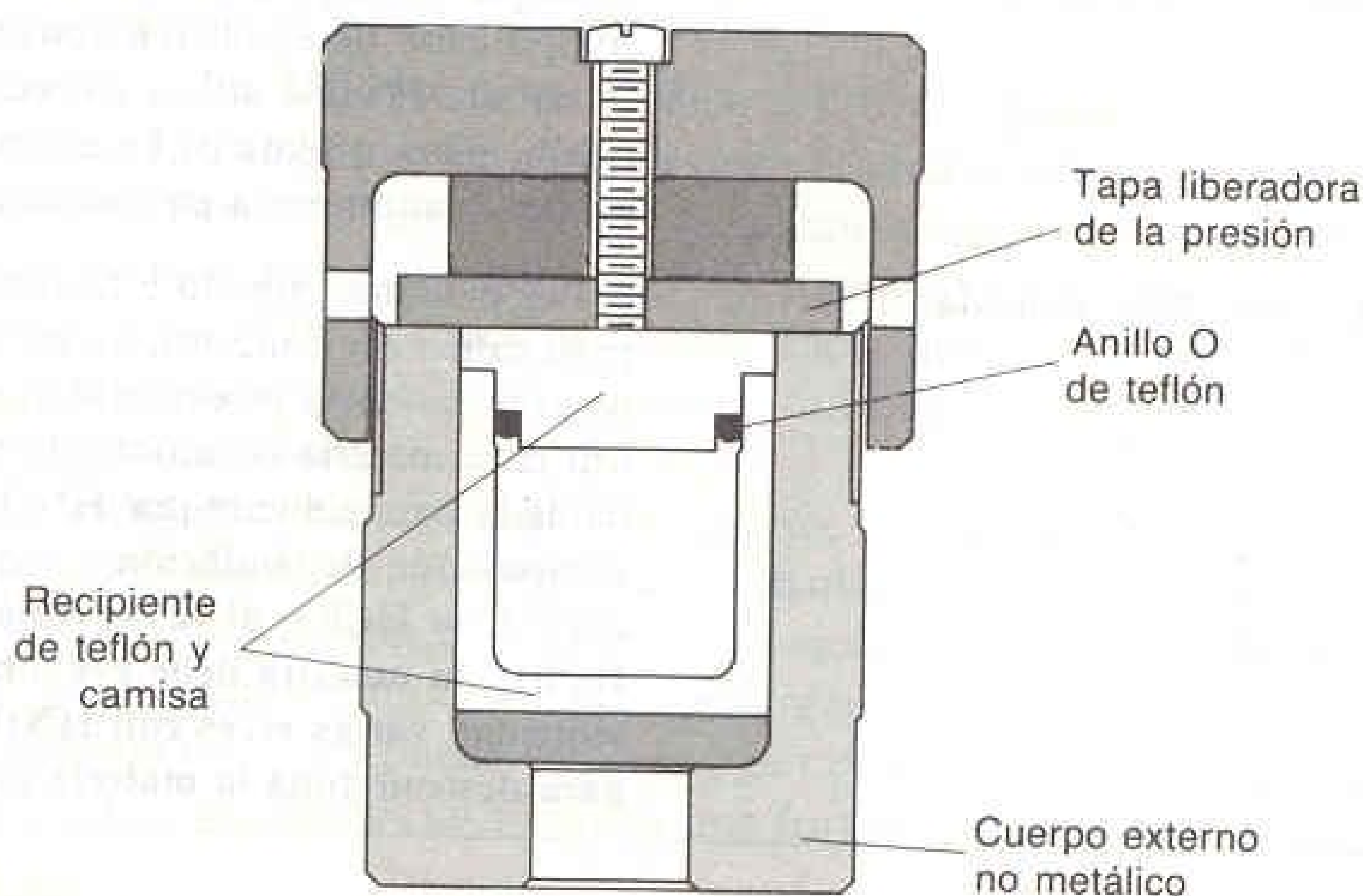


Figura 24-4
Bomba de digestión por microondas recubierta con teflón. El recipiente externo resiste 150°C, pero rara vez alcanza los 50°C. La deformación de la camisa libera la presión interna cuando ésta excede de 80 atm, con lo que evita explosiones. [Cortesía de Parr Instrument Co., Moline, IL.]

con 5 a 20 veces su masa de fundente sólido, y se realaiza la **fusión** (derretimiento) en un crisol de platino a una temperatura entre 300 y 1 200°C en un horno o sobre un mechero. Después de un periodo de un minuto a algunas horas, la muestra completa se disuelve, y el material fundido se deja enfriar lentamente. Antes de que éste se solidifique, el recipiente puede agitarse con movimientos circulares para distribuir la masa en solidificación como una capa delgada en las paredes. La masa sólida se disuelve después en un solvente apropiado, por lo común ácido acuoso diluido. Una desventaja importante de los fundentes es que puede introducirse impurezas debido a la gran cantidad de reactivo sólido empleado. Si parte del problema puede disolverse en ácido antes de la fusión, ello debe hacerse. Entonces

Tabla 24-5
Fundentes para disolución de muestras

Fundente	Crisol	Usos
Na_2CO_3	Pt	Para disolver silicatos (arcillas, rocas, minerales, vidrios), óxidos resistentes, fosfatos insolubles, sulfatos.
$Li_2B_4O_7$ o $LiBO_2$ o $Na_2B_4O_7$	Pt, grafito aleaciones de Au-Pt, Au-Rh-Pt	Se emplean boratos individuales o mezclados para disolver aluminosilicatos, carbonatos y muestras con alta concentración de óxidos básicos. El $B_4O_7^{2-}$ se denomina tetraborato, y el BO_2^-, borato.
NaOH o KOH	Au, Ag	Disuelve silicatos y SiC. Se produce espuma cuando se elimina H_2O del fundente, de modo que lo mejor es prefundir el fundente y después agregar la mezcla. La capacidad analítica es limitada por las impurezas presentes en NaOH y KOH.
Na_2O_2	Zr, Ni	Esta base fuerte es un potente oxidante, útil para silicatos que no se disuelven en Na_2CO_3. También se emplea para aleaciones de hierro y de cromo. Dado que ataca lentamente los crisoles, es un buen procedimiento recubrir el interior de los crisoles de Ni con Na_2CO_3 fundido, enfriar y agregar el Na_2O_2. El peróxido se funde a menor temperatura que el carbonato, lo cual protege el crisol contra el fundente.
$K_2S_2O_7$	Porcelana, SiO_2, Au, Pt	El pirosulfato de potasio ($K_2S_2O_7$) se prepara calentando $KHSO_4$ hasta que se evapora toda el agua y cesa la formación de espuma. De manera alternativa, el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) se descompone en $K_2S_2O_7$ al calentarse. Útil para óxidos resistentes, pero no silicatos.
B_2O_3	Pt	Útil para óxidos y silicatos. Su principal ventaja es que el fundente puede eliminarse por completo como metilborato ($[CH_3O]_3B$), volátil, mediante varios tratamientos con HCl en metanol.
$Li_2B_4O_7$ + Li_2SO_4 (2:1 p/p)	Pt	Ejemplo de mezcla potente para disolver silicatos y óxidos resistentes en 10 a 20 min a 1 000°C. Un gramo de fundente disuelve 0.1 g de muestra. La mezcla final solidificada se disuelve con facilidad en HCl 1 . 2 M.

La fusión es un último recurso, porque el fundente puede introducir impurezas.

el componente insoluble se disuelve en el fundente, y las dos porciones se combinan para el análisis.

Uno de los fundentes más comunes es el Na_2CO_3, cuya reacción con los silicatos puede representarse por medio de las siguientes ecuaciones:

Fusión:

$$MSiO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + MCO_3 \text{ (o bien } MO + CO_2) \quad (24\text{-}11a)$$

Disolución:

$$Na_2SiO_3 + MCO_3 + 4H^+ \rightarrow H_2SiO_3 + 2Na^+ + M^{2+} + H_2CO_3 \quad (24\text{-}11b)$$

Los fundentes suelen clasificarse en ácidos, básicos y *anfotéricos* (que tienen propiedades tanto ácidas como básicas). En la Tabla 24-5, los fundentes básicos son Na_2CO_3, NaOH, KOH, Na_2O_2 y $LiBO_2$. Los fundentes ácidos son $K_2S_2O_7$, B_2O_3, $Li_2B_4O_7$ y $Na_2B_4O_7$. Los fundentes básicos se utilizan de preferencia para disolver óxidos ácidos de Si y P. Los fundentes ácidos son más adecuados para óxidos básicos de metales alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y Al. El KHF_2 es un fundente útil para óxidos de lantánidos. Sulfuros, algunos óxidos, algunas aleaciones de hierro y de platino y algunos silicatos requieren un fundente oxidante para disolverse. Con este fin, suele ser adecuado el Na_2O_2 puro, pero también puede emplearse Na_2CO_3 complementado con oxidantes como KNO_3, $KClO_3$ o Na_2O_2. El ácido bórico es un fundente especial que puede convertirse a una forma volátil después de la fusión y eliminarse completamente. El fundente solidificado se trata con 100 mL de metanol saturado con HCl gaseoso y se calienta ligeramente. El B_2O_3 se convierte en $B(OCH_3)_3$, el cual se evapora. El procedimiento se repite varias veces, si es necesario, para eliminar todo el boro.

Descomposición de Sustancias Orgánicas

El análisis de los elementos presentes en sustancias inorgánicas suele comenzar con la destrucción química de los compuestos orgánicos. En términos generales, los procedimientos se clasifican como **calcinación seca** cuando no participan líquidos en la destrucción del componente orgánico, y **calcinación húmeda** cuando se utilizan líquidos. En ocasiones, la fusión con Na_2O_2 (llamada oxidación de Parr) o con metales alcalinos puede realizarse en una bomba. En la Fig. 8-1 se ilustra el **análisis por combustión** (un tipo de calcinación seca), en el cual la materia orgánica se quema en un chorro de O_2, usualmente con la ayuda de un catalizador para completar la transformación del carbono en CO_2 y del hidrógeno en H_2O. Cada uno de estos productos se colecta por separado, y se mide su cantidad. También es posible utilizar variaciones del análisis por combustión para medir nitrógeno (Secc. 8-1), halógenos (Problema 9-22) y azufre en compuestos orgánicos. En este último caso, la corriente de productos con SO_2 y SO_3 se hace pasar por H_2O_2 acuoso a fin de convertir el azufre en H_2SO_4, el cual se titula con base patrón.

En los procedimientos más útiles de *calcinación húmeda* se emplea digestión con ácido en una bomba de teflón calentada por microondas (Fig. 24-4). Por ejemplo, una muestra de 0.25 g de tejido animal puede digerirse para análisis de metales colocándola en un recipiente de teflón de 60 mL que contiene 1.5 mL de HNO_3 de alta pureza al 70% más 1.5 mL de H_2SO_4 de alta pureza al 96%, y calentando en un horno de microondas doméstico de 700 W durante un minuto.[†] Un proce-

† P. Aysola, P. Anderson y C. H. Langford, *Anal. Chem.*, **59**, 1582 (1987).

so de calcinación húmeda en extremo importante es la digestión de *Kjeldahl* con H_2SO_4, utilizada para el análisis de nitrógeno (Experimento 25-6). El método de *Carius* consiste en la digestión con HNO_3 fumante (el cual contiene un exceso de NO_2 disuelto) en un tubo de vidrio sellado de paredes gruesas a 200 o 300°C.

La calcinación húmeda con reflujo de HNO_3-$HClO_4$ (Fig. 24-5) es un procedimiento ampliamente aplicable, aunque peligroso.‡ **El ácido perclórico ha causado numerosas explosiones.** Debe haber una buena protección contra explosiones entre el experimentador y el experimento, y éste sólo debe realizarse en una campana con recubrimiento metálico diseñada para el manejo de $HClO_4$. Primero, la muestra se calienta lentamente hasta el punto de ebullición en presencia de HNO_3 pero *no* de $HClO_4$. La solución de HNO_3 debe evaporarse casi a sequedad para oxidar por completo el material fácilmente oxidable, que podría hacer explotar al $HClO_4$ de estar presente. Después se agrega más HNO_3 y se repite la evaporación varias veces. Tras enfriar a la temperatura ambiente, se agrega $HClO_4$ y se reinicia el calentamiento. Si es posible, debe estar presente HNO_3 durante el tratamiento con $HClO_4$. Debe haber un gran exceso de HNO_3 cuando se oxiden las sustancias inorgánicas. Una de las personas que revisaron este libro escribió alguna vez: "He visto a alguien sustituir el ácido perclórico por ácido sulfúrico en un experimento con reductor de Jones, con resultados impresionantes: no hubo explosión, pero se fundió el tubo." Los frascos de $HClO_4$ no deben almacenarse en repisas de madera, porque el ácido derramado en este material puede formar ésteres perclorato de celulosa, explosivos. Tampoco debe almacenarse cerca de reactivos orgánicos o agentes reductores.

El $HClO_4$ en contacto con materia orgánica representa un **peligro de explosión.** Siempre debe oxidarse primero con HNO_3. Además, siempre que se maneje $HClO_4$ debe utilizarse un aislamiento contra explosiones.

Figura 24-5 Tapa para destruir materia orgánica por calcinación húmeda a reflujo. El reborde mantiene la tapa sobre la boca del Erlenmeyer en que se realiza el ataque. La perforación permite que el vapor escape, y la espita es curva para mantenerse en contacto con el borde del matraz. [D. D. Siemer y H. G. Brinkley, *Anal. Chem.*, **53**, 750 (1981).]

Para oxidar la materia orgánica de la orina y liberar trazas de mercurio para su análisis, se ha empleado un procedimiento de calcinación húmeda muy suave en el que no participan reactivos concentrados.† Una muestra de 50 mL que contiene <50 ng de Hg se ajusta a un pH entre 3 y 4 con H_2SO_4 0.5 M. Después se agregan 50 μL de una solución saturada de sulfato ferroso de amonio $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, seguida de 100 μL de H_2O_2 al 30%. La combinación de Fe^{2+} y H_2O_2, llamada *reactivo de Fenton*, es una magnífica fuente del radical hidroxilo (OH·), un potente oxidante.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot \qquad (24\text{-}12)$$

$$OH\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \qquad E^\circ = 2.38\ V \qquad (24\text{-}13)$$

El radical OH· generado por el reactivo de Fenton oxida materia orgánica.

Después de 30 minutos a 50°C, la materia orgánica queda destruida y la solución contiene Hg^{2+}.

24-4 PRECONCENTRACIÓN, DEPURACIÓN Y DERIVACIÓN

En el análisis de trazas pueden emplearse métodos sensibles a muy bajas concentraciones del analito deseado, o bien puede requerirse la **preconcentración** del analito. En un método común para preconcentrar iones metálicos en aguas naturales se utiliza una resina de intercambio catiónico. En un ejemplo,* un volumen de 500 mL de agua de mar ajustada a pH 6.5 con acetato de amonio y amoniaco se hizo pasar por 2 g de Chelex-100 en la forma Mg^{2+}. El lavado con HNO_3 2 M eluyó

Chelex-100 en la forma Mg^{2+}

‡ A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates* (Columbus, OH: G. F. Smith Chemical Co., 1979).
† L. Ping y P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **61**, 1230 (1989).
* S.-C. Pai, P.-Y. Whung y R. L. Lai, *Anal. Chim. Acta*, **211**, 257, 271 (1988).

los metales pesados en un volumen total de 10 mL, para un incremento en la concentración de 500/10 = 50. Los metales en la solución de HNO_3 se analizaron por espectroscopía atómica de absorción en un horno de grafito, en cuyo caso un límite de detección típico para Pb es de 15 pg/mL. El límite de detección para Pb en el agua de mar es por tanto 50 veces más amplio, de 0.3 pg/mL. En la Fig. 24-6 se observa el efecto del pH en la recuperación de diversos metales a partir del agua de mar. A pH bajo, el H^+ compite con los iones metálicos por sitios de intercambio iónico e impide la recuperación completa.

Las resinas de intercambio iónico pueden capturar gases ácidos o básicos liberados de muestras disueltas. El carbonato del $(ZrO)_2CO_3(OH)_2 \cdot xH_2O$ usado en la regeneración de combustible nuclear puede medirse colocando una cantidad conocida de sólido pulverizado en el tubo de ensayo de la Fig. 24-7 y tratándolo con HNO_3 3 M. El CO_2 que se libera se captura cuantitativamente por medio de la resina de intercambio aniónico en la cámara lateral, donde ocurre la siguiente reacción:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad (24\text{-}14)$$

$$2\ \text{Resina}^+OH^- + H_2CO_3 \rightarrow (\text{resina}^+)_2CO_3^{2-} + H_2O \qquad (24\text{-}15)$$

La extracción del dióxido de carbono del tubo de ensayo se completa mediante purga con nitrógeno. El carbonato colectado en la cámara lateral se eluye con $NaNO_3$ 1 M y se mide por titulación con ácido. En la Tabla 24-6 se presentan otras aplicaciones de esta técnica.

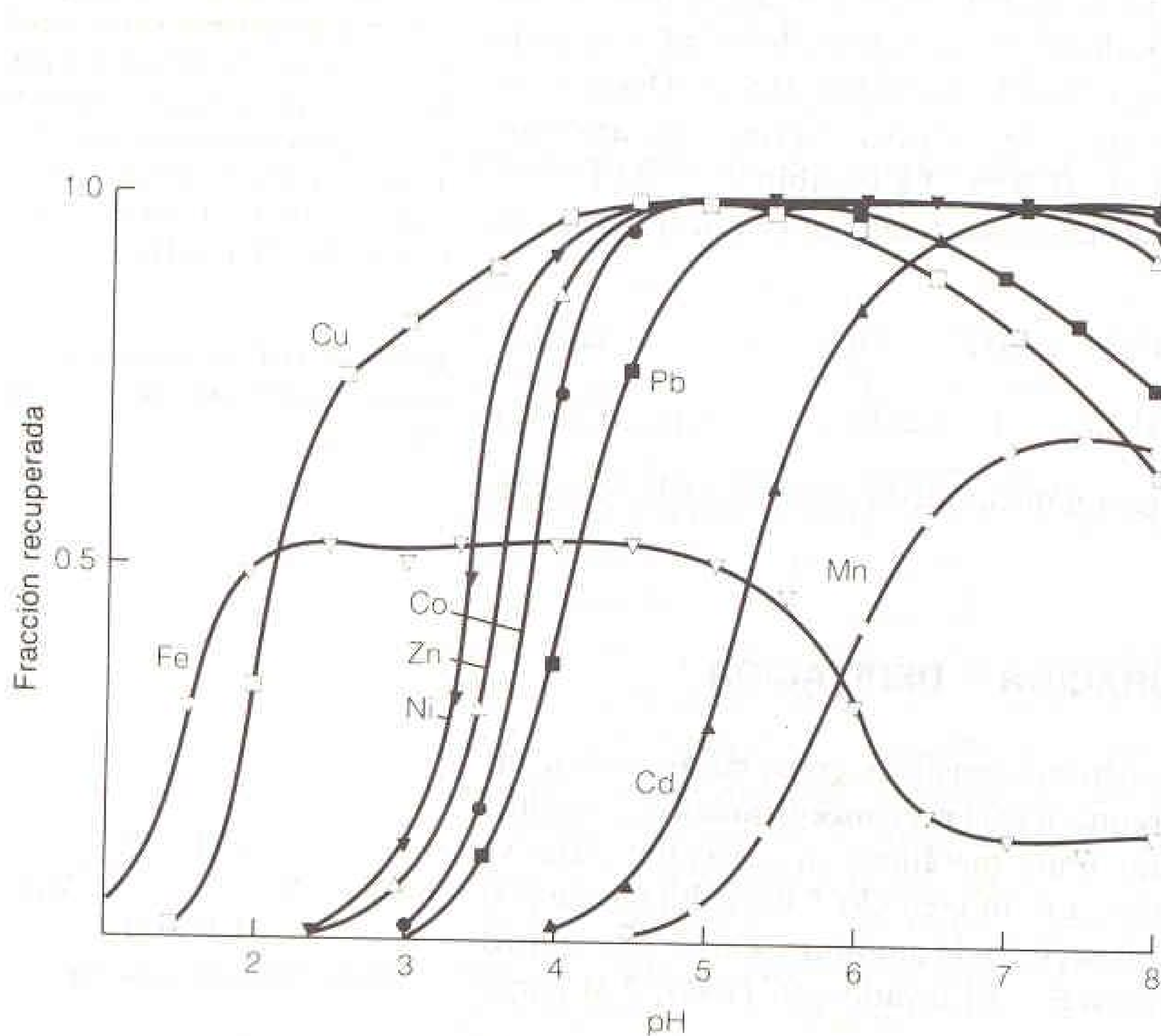


Figura 24-6
Forma en que la recuperación de metales traza del agua de mar por medio de Chelex-100 depende de pH. [Tomado de S. C. Pai, *Anal. Chem. Acta,* **211**, 271 (1988).]

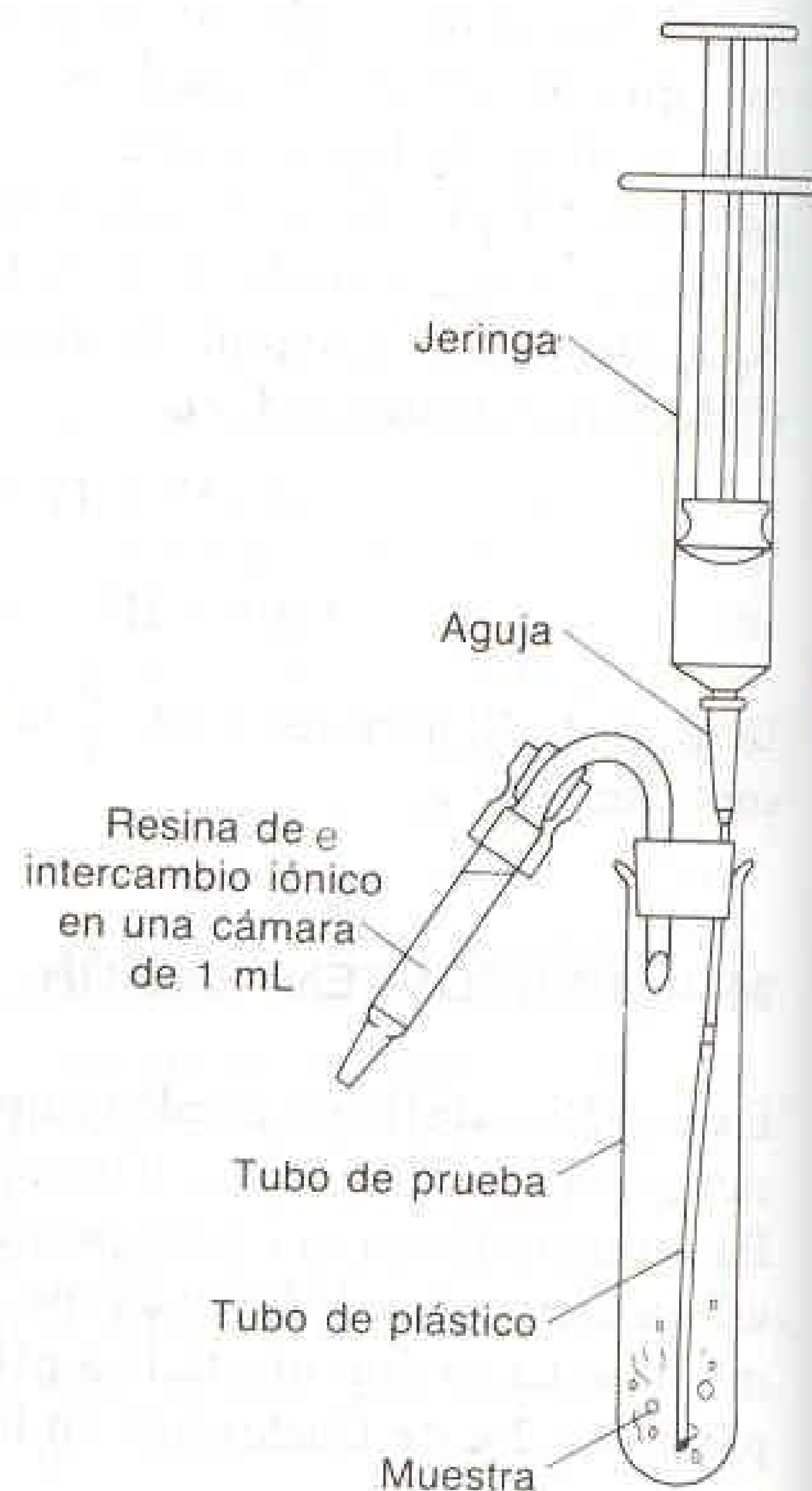


Figura 24-7
Montaje para capturar gases básicos o ácidos por intercambio iónico. [Tomado de D. D. Siemer, *Anal. Chem.*, **59**, 2439 (1987).]

Se obtiene una preconcentración significativa por medio de la **coprecipitación** con un gran exceso de sólido muy adsorbente con gran área superficial. Por ejemplo, muchos iones metálicos presentes en el agua de mar coprecipitan con $Ga(OH)_3$. Para lograr esto, a 10.00 mL de la muestra de agua se agregan 200 μL de solución de HCl que contiene 50 μg de Ga^{3+}. Cuando el pH se lleva a 9.1 con un volumen predetermihado de solución de NaOH, se forma un precipitado gelatinoso, en el cual se adsorbe una gran fracción de los cationes en la solución (Tabla 24-7). Después de centrifugar para empacar el precipitado, se extrae el agua y se lava el gel con agua. Entonces se disuelve el gel en 50 μL de HNO_3 1 M y se aspira hacia un plasma de acoplamiento inductivo para análisis de emisión atómica. El factor de preconcentración es de 10 mL/50 μL = 200, y los límites de detección para los elementos de la Tabla 24-7 en la muestra original de agua de mar van de 15 pg/mL para el Zn a 3 ng/mL para el Mo.

La sustancia utilizada para coprecipitar trazas de analito se denomina *agente colector*.

Tabla 24-6
Uso de una resina de intercambio iónico para capturar gases

Gas	Especie atrapada	Eluyente	Método analítico
CO_2	CO_3^{2-}	$NaNO_3$ 1 M	Titulación con ácido
H_2S	S^{2-}	Na_2CO_3 0.5 M + H_2O_2	El S^{2-} se oxida a SO_4^{2-} con H_2O_2. El sulfato se mide por cromatografía iónica.
SO_2	SO_3^{2-}	Na_2CO_3 0.5 M + H_2O_2	El SO_3^{2-} se oxida a SO_4^{2-} con H_2O_2. El sulfato se mide por cromatografía iónica.
HCN	CN^-	Na_2SO_4 1 M	Titulación de CN^- con hipobromito: $CN^- + OBr^- \rightarrow CNO^- + Br^-$
NH_3	NH_4^+	$NaNO_3$ 1 M	Ensayo colorimétrico con reactivo de Nessler: $2K_2HgI_4 + 2NH_3 \rightarrow NH_2Hg_2I_3 + 4KI + NH_4I$ (absorbe intensamente a entre 400 y 425 nm)

Fuente: Tomado de D. D. Siemer, *Anal. Chem.*, **59**, 2439 (1987).

Tabla 24-7
Recuperación de elementos por coprecipitación con $Ga(OH)_3$

Elemento	Recuperación (%)	Elemento	Recuperación (%)	Elemento	Recuperación (%)
Al	101.1 ± 2.1	Ti	98.8 ± 0.6	V	33.5 ± 4.2
Cr	100.7 ± 7.9	Mn	78.3 ± 8.9	Fe	95.9 ± 6.3
Co	92.4 ± 4.6	Ni	93.5 ± 3.9	Cu	94.0 ± 4.7
Zn	98.3 ± 5.6	Y	91.0 ± 5.4	Mo	1.3 ± 0.4
Cd	42.4 ± 7.2	Pb	98.8 ± 11.2		

Fuente: T. Akagi y H. Haraguchi, *Anal. Chem.*, **62**, 81 (1990). Los datos son promedio más desviación estándar para cinco análisis repetidos de muestras artificiales.

Una forma conveniente de preconcentrar analitos orgánicos a partir de un gran volumen de agua consiste en hacer pasar éste por una corta columna cromatográfica de fase invertida desechable que contenga grupos octilo ($—(CH_2)_7CH_3$) u octadecilo ($—(CH_2)_{17}CH_3$) unidos covalentemente a partículas de sílice con diámetro de 40 μm. Las moléculas no polares retenidas por la columna se eluyen entonces en un pequeño volumen de solvente no polar, como hexano o diclorometano. Otros

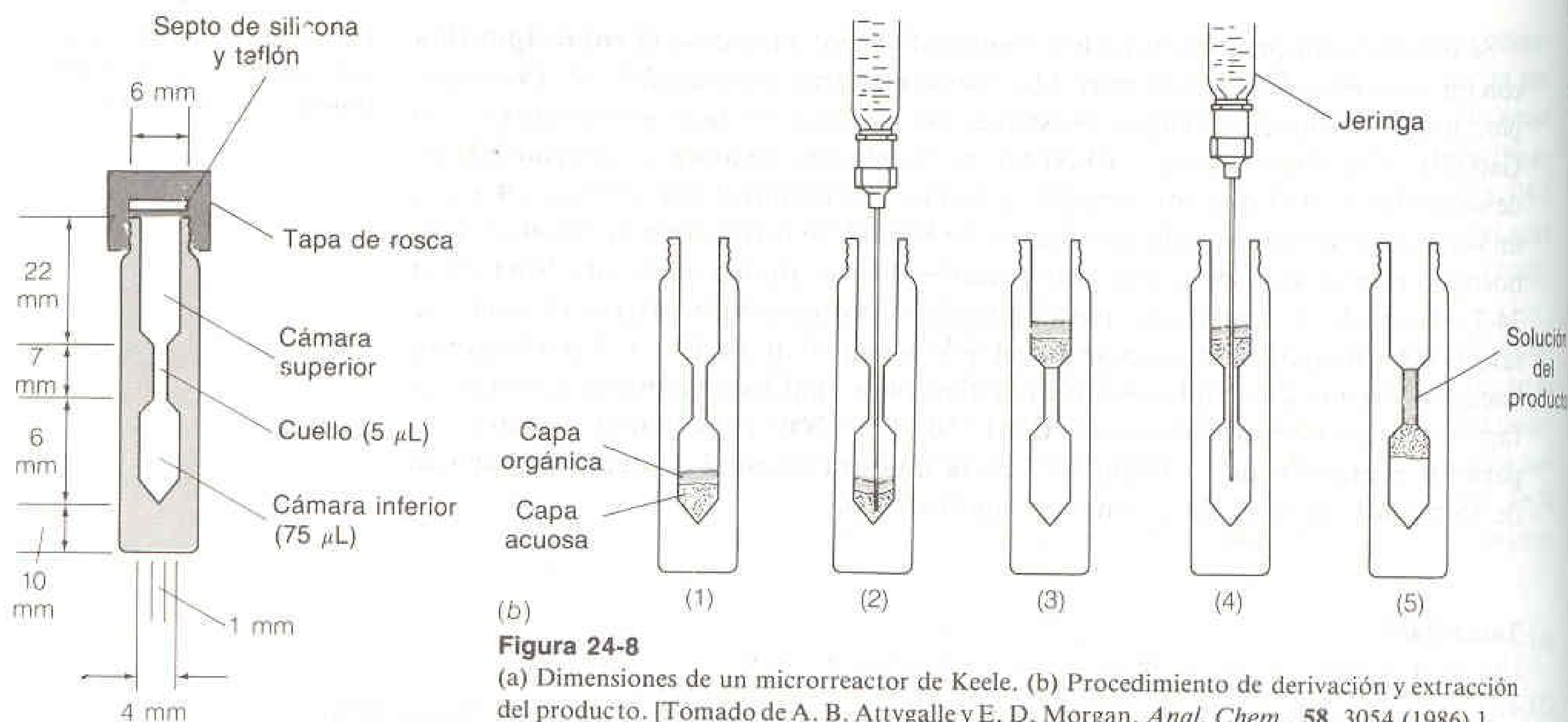


Figura 24-8
(a) Dimensiones de un microrreactor de Keele. (b) Procedimiento de derivación y extracción del producto. [Tomado de A. B. Attygalle y E. D. Morgan, *Anal. Chem.*, **58**, 3054 (1986).]

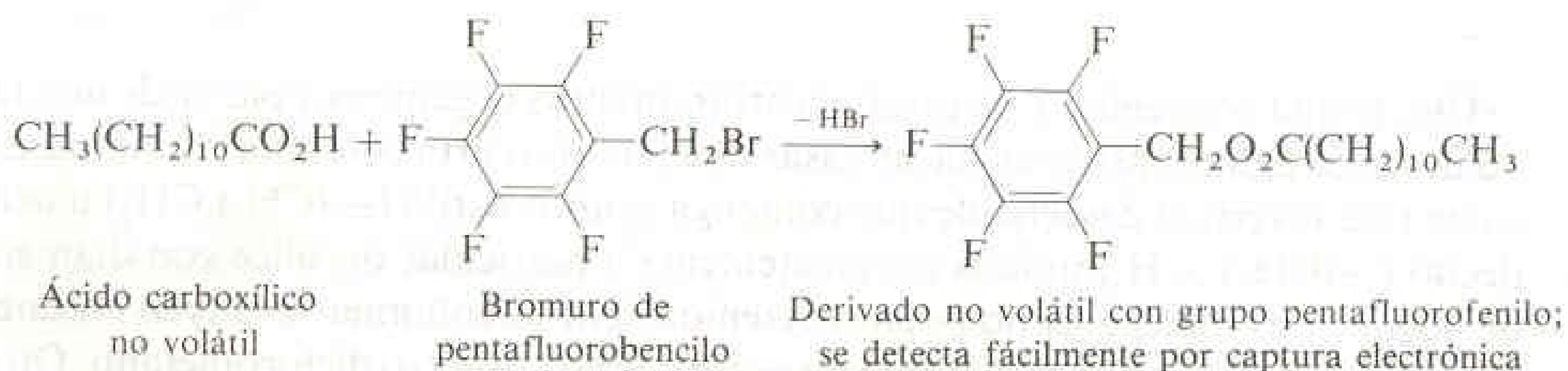
medios empleados para adsorber diversos analitos son polímeros, sílice, alúmina y carbón activado. Los analitos volátiles pueden preconcentrarse haciéndolos pasar por una trampa fría, y los no volátiles, por evaporación del solvente.

La *depuración* inicial elimina una gran parte de la materia que podría interferir en el análisis.

Pueden emplearse procedimientos similares para la **depuración de la muestra**, en la cual antes del análisis se eliminan del problema componentes indeseables. Si las impurezas son más polares que el analito, el problema se disuelve en un solvente polar (como metanol acuoso) y se hace pasar por una corta columna de fase invertida desechable. Las impurezas polares recorren toda la columna, mientras que el analito y las impurezas no polares se retienen. La elución con un solvente no polar da por resultado una solución de analito libre de impurezas polares. Si las impurezas por eliminar son menos polares que el analito, la muestra disuelta en solvente no polar se hace pasar por una columna de sílice en placa. Las impurezas completan el recorrido, mientras que el analito se retiene. Por último, el analito se eluye con un solvente más polar.

Algunas veces es necesario modificar químicamente el analito deseado a fin de hacerlo más apto para el análisis. Un ejemplo de tal **derivación** es la unión de un grupo fluorescente a una molécula no fluorescente, de modo que pueda detectarse con facilidad. En bioquímica, una enzima que se detecta fácilmente por la reacción que cataliza puede unirse en enlace covalente a otra molécula grande que de otro modo sería difícil observar. Así, la molécula grande se localiza en cualquier sitio donde se observe la enzima.

Cantidades del orden de los nanogramos de ácidos carboxílicos no volátiles pueden convertirse en ésteres de peentafluorobencilo, más volátiles, que son adecuados para cromatografía de gases y se detectan con facilidad con un detector de captura electrónica (Secc. 23-1).



Un *microrreactor de Keele* es útil para esta derivación a microescala. En el fondo del reactor de la Fig. 24-8a se colocan 10 μL de solución acuosa 0.1 M de hidróxido de tetrabutilamonio, 10 μL de NaOH 0.1 M, 100 ng de ácido carboxílico en 10 μL de hexano, y 2 μL de bromuro de pentafluorobencilo. Una vez que la mezcla se ha homogeneizado mediante su paso repetido hacia y desde la jeringa, la ampolleta se sella con su tapa de rosca recubierta de teflón y se agita por 20 min. En la Fig. 24-8b se muestra la forma en que se manipula la muestra a fin de extraer el producto para la cromatografía. Primero, se agregan 20 μL de agua y 10 μL de hexano con objeto de obtener las dos fases del diagrama 1. La mezcla se extrae entonces con la jeringa (2) y se coloca sobre el estrecho cuello de la amolleta (3). La extracción del aire de la cámara inferior con la jeringa (4) hace que la capa de hexano que contiene el producto orgánico se desplace al cuello (5), de donde puede extraerse con la jeringa.

24-5 PATRONES ANALÍTICOS

Los métodos analíticos se validan demostrando que se obtienen resultados exactos con muestras de composición conocida. Cuanto más compleja es la mezcla problema, tanto más difícil es preparar soluciones de referencia adecuadas en las cuales la **matriz** (el total de la muestra) y las especies interferentes potenciales sean similares a las del problema. El método de *adición de patrón*, en el que se agregan patrones al problema, ayuda a asegurar que los efectos de la matriz y la interferencia se mantienen bajo control. Las *Standard Reference Materials* (SRM, *Sustancias de Referencia Estándar*) del National Institute of Standards and Technology (Recuadro 9-1) son un medio extremadamente importante por el cual pueden probarse los procedimientos con muestras de composición conocida. La validez de los métodos analíticos también puede verificarse demostrando que distintos métodos producen resultados similares para el mismo problema.

Validación del método analítico:

1. Se analizan materiales de referencia patrones.
2. Se verifican los resultados por distintos métodos.
3. Se utilizan adiciones de patrón.

En la Tabla 24-8 se recomiendan patrones primarios para muchos elementos. Como *patrón elemental de ensayo*, la sustancia debe contener una cantidad conocida del elemento deseado. Como *patrón para comparación de matrices*, la característica más importante (y más difícil de satisfacer) es que la sustancia contenga concentraciones extremadamente bajas de impurezas específicas. Por ejemplo, si se desea preparar 10 ppm de Fe en NaCl acuoso al 10%, el NaCl no puede contener una cantidad significativa de impurezas de Fe, o de lo contrario esta cantidad puede exceder la concentración del Fe agregado. Los fabricantes a menudo indican la pureza elemental en cantidades de dígitos 9. Esta engañosa nomenclatura se basa en la medición de ciertas impurezas. Por ejemplo, se certifica que el aluminio 99.999% (cinco dígitos 9) puro contiene $\leq$0.001% de impurezas *metálicas*, con base en el análisis de otros metales presentes. Sin embargo, no se miden C, H, N y O. El Al podría contener 0.1% de Al_2O_3 y aún así ser "cinco nueves puro". Para el trabajo de gran exactitud, el contenido de gas disuelto en los elementos sólidos también puede ser una fuente de error.

Patrón elemental: proporciona una cantidad conocida de analito
Patrón para comparación de matrices: debe estar libre del analito de interés

Carbonatos, óxidos y otros compuestos pueden no presentar la estequiometría exacta que se indica en la etiqueta. Por ejemplo, el TbO_2 tendrá alto contenido de Tb si está presente algo de Tb_4O_7. La combustión en atmósfera de O_2 puede ser de utilidad, pero nunca puede garantizarse cuál será la estequiometría final. Los carbonatos suelen contener trazas de bicarbonato, óxido e hidróxido. La ignición en atmósfera de CO_2 puede ayudar a eliminar estas trazas. Los sulfatos suelen contener algo de HSO_4^-.

Tabla 24-8
Patrones de calibración

Elemento	Fuente	Pureza	Comentarios‡
Li	SRM 924 (Li_2CO_3)	100.05 ± 0.02%	E; secar a 200°C durante 4 h.
	Li_2CO_3	cinco o seis nueves	M; la pureza se calcula a partir de las impurezas. Se desconoce la estequiometría.
Na	SRM 919 o 2201 (NaCl)	99%	E; secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	Na_2CO_3	tres nueves	M; la pureza se basa en las impurezas metálicas.
K	SRM 918 (KCl)	99.9%	E; secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	SRM 999 (KCl)	52.435 ± 0.004% K	E; calcinar a 500°C durante 4 h.
	K_2CO_3	cinco o seis nueves	M; la pureza se basa en las impurezas metálicas.
Rb	SRM 984 (RbCl)	99.90 ± 0.01%	E; higroscópico. Secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	Rb_2CO_3		M
Cs	Cs_2CO_3		M
Be	metal	tres nueves	E, M; la pureza se basa en las impurezas metálicas.
Mg	SRM 929	100.1 ± 0.4% 5.403 ± 0.022% Mg	E; patrón clínico de gluconato de magnesio. Secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	metal	cinco nueves	E; la pureza se basa en las impurezas metálicas.
Ca	SRM 915 ($CaCO_3$)	tres nueves	E; se usa sin secar.
	$CaCO_3$	cinco nueves	E, M; secar a 200°C durante 4 h en CO_2. El usuario debe determinar la estequiometría.
Sr	SRM 987 ($SrCO_3$)	99.8%	E; se calcina para establecer la estequiometría. Se seca a 110°C durante 1 h.
	$SrCO_3$	cinco nueves	M; desviación de la estequiometría hasta en 1%. Se calcina para establecer la estequiometría. Se seca a 200°C durante 4 h.
Ba	$BaCO_3$	cuatro o cinco nueves	M; secar a 200°C durante 4 h.
B	SRM 951 (H_3BO_3)	100.0 ± 0.01	E; exponer a la humedad ambiental (~35%) durante 30 min antes del uso.
Al	metal	cinco nueves	E, M; se dispone de Al metálico SRM 1257.
Ga	metal	cinco nueves	E, M; se dispone de Ga metálico SRM 994.
In	metal	cinco nueves	E, M
Tl	metal	cinco nueves	E, M; se dispone de Tl metálico SRM 997.
C			No hay recomendación.
Si	metal	seis nueves	E, M; se dispone de SiO_2 SRM 990.
Ge	metal	cinco nueves	E, M
Sn	metal	seis nueves	E, M; se dispone de Sn metálico SRM 741.
Pb	metal	cinco nueves	E, M; se dispone de varios SRM.
N	NH_4Cl	seis nueves	E; puede prepararse a partir de HCl + NH_3
	N_2	> tres nueves	E
	HNO_3	seis nueves	M; contaminado con NO_x. La pureza se basa en las impurezas.
P	SRM 194 ($NH_4H_2PO_4$)	tres nueves	E
	P_2O_5	cinco nueves	E, M; es difícil mantenerlo seco.
	H_3PO_4	cuatro nueves	E; debe titular dos hidrógenos para que haya certeza de la estequiometría.
As	metal	cinco nueves	E, M
	SRM 83d (As_2O_3)	99.9926 ± 0.0030%	Patrón Redox. No se asegura su efectividad para ensayo.
Sb	metal	cuatro nueves	E, M
Bi	metal	cinco nueves	E, M
O	H_2O	ocho nueves	E, M; contiene gases disueltos.
	O_2	> cuatro nueves	E
S	elemento	seis nueves	E, M; es difícil de secar. Otras fuentès son H_2SO_4, Na_2SO_4 y K_2SO_4. La estequiometría debe comprobarse (por ejemplo, no hay SO_3^{2-} presente).
Se	metal	cinco nueves	E, M; se dispone de Se metálico SRM 726.
Te	metal	cinco nueves	E, M
F	NaF	cuatro nueves	E, M; no hay buenas directrices para secar.

(*continúa*)

Tabla 24-8 (*continuación*)

Elemento	Fuentes[a]	Pureza	Comentarios[b]
Cl	NaCl	cuatro nueves	E, M; secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$. Se dispone de varios SRM (NaCl y KCl).
Br	KBr	cuatro nueves	E, M; es necesario secar y demostrar la estequiometría.
	Br_2	cuatro nueves	E
I	I_2 sublimado	seis nueves	E
	KI	tres nueves	E, M
	KIO_3	tres nueves	No se asegura la exactitud de la estequiometría.

Metales de transición: Usar metales puros (usualmente ≥ cuatro nueves) para patrones elementales y de composición de matrices. Los ensayos se basan en las impurezas, y no incluyen gases disueltos.

Lantánidos: Usar metales puros (usualmente ≥ cuatro nueves) para patrones elementales y óxidos como patrones para comparación de matrices. Los óxidos pueden ser difíciles de medir, y su estequiometría no es segura.

Fuente: J. R. Moody, R. R. Greenberg, K. W. Pratt y T. C. Rains, *Anal. Chem.*, **60**, 1203A (1988).
[a] SRM es la designación del National Institute of Standards and Technology para un material de referencia estándar.
[b] E significa patrón elemental para ensayo; M significa patrón de comparación de matrices.

La mayoría de los metales se disuelven en HNO_3 o HCl 6 M, o en una mezcla de ambos, posiblemente con calentamiento. La disolución de metales y la de carbonatos en ácidos van acompañadas de la formación de espuma, por lo que los recipientes deben cubrirse de manera holgada con un vidrio de reloj o un tapón de teflón para evitar la pérdida de material. El HNO_3 concentrado (16 M) puede *pasivar* algunos metales, formando una capa de óxido insoluble que impide la disolución. Si puede elegirse entre un fragmento y el polvo de un elemento, es preferible el primero en virtud de que presenta menor área superficial para la formación de óxidos y la adsorción de impurezas. Después de cortar un fragmento de un metal puro para usarlo como patrón, debe someterse a la acción corrosiva de una solución diluida del ácido en el que se le disolverá, a fin de eliminar los óxidos superficiales y la contaminación debida al instrumento de corte. Después de esto debe lavarse cuidadosamente con agua y secarse al vacío.

Las soluciones diluidas se preparan de preferencia en recipientes de plástico o teflón, ya que el vidrio es un notable intercambiador de iones que puede sustituir especies del analito. Puesto que las diluciones analíticas raras veces tienen exactitud mayor del 0.1%, se requieren diluciones gravimétricas. La evaporación de las soluciones de patrón es una importante fuente de error que se evita registrando la masa del frasco de reactivo después de cada uso. Si la masa cambia de una ocasión en que se usa a otra, el contenido se está evaporando.

Utilice correcciones hidrostáticas (ecuación 2-2) para una pesada exacta.

El camino del análisis exacto está sembrado de obstáculos que deben ser considerados por quienes utilizan los resultados analíticos. Dichos obstáculos constituyen un reto a las habilidades y la imaginación de los analistas empeñosos.

Resumen

En la vida real, las muestras son heterogéneas, por lo que es necesario tener cuidado al elegir una muestra bruta del lote que se analiza. En el caso de un material aleatorio es adecuada una muestra al azar, mientras que para un material segregado se requiere una muestra compuesta. La muestra bruta puede pulverizarse finamente con mortero y pistilo o con un molino de bolas a fin de obtener una muestra de laboratorio con la misma composición. De esta última muestra se toman porciones de prueba para análisis. La variancia de un análisis es la suma de la variancia de muestreo y la variancia analítica. La variancia de muestreo puede entenderse en términos de la estadística de la selección de partículas a partir de una mezcla heterogénea. Si las probabilidades de seleccionar dos tipos de partículas a partir de una mezcla de dos partículas son p y q, la desviación estándar al elegir n partículas es $\sqrt{npq}$. El lector debe ser capaz de utilizar esta relación

a fin de estimar el tamaño que debe tener una muestra para reducir la variancia de muestreo a un nivel deseado. Puede emplearse la t de Student para estimar la forma en que la repetición del análisis reduce la incertidumbre del resultado.

Las sustancias inorgánicas relativamente insolubles pueden disolverse en ácidos fuertes con calentamiento. A menudo son útiles los recipientes de vidrio, pero se requieren teflón, platino o plata en el caso del HF, que disuelve los silicatos. Si un ácido no oxidante resulta insuficiente, pueden emplearse agua regia u otros ácidos oxidantes. Un instrurmento de particular utilidad para disolver muestras difíciles consiste en una bomba recubierta de teflón que se calienta en un horno de microondas. Si la digestión ácida no basta, suele ser eficaz la disolución en una sal fundida. Los fundentes suelen clasificarse en ácidos, básicos y oxidantes. Las sustancias orgánicas se descomponen por calcinación húmeda con ácidos concentrados calientes o calcinación seca con calor. El análisis por combustión se usa comúnmente para el análisis de C, H, N, S y halógenos.

Un analito diluido puede preconcentrarse por intercambio iónico, adsorción cromatográfica o coprecipitación. La depuración de la muestra para eliminar potenciales interferencias puede realizarse por crormatografía. Se utiliza derivación para transformar el analito en una forma que puede detectarse o separarse con mayor facilidad. Los métodos analíticos pueden validarse con sustancias estándar de referencia, empleando métodos distintos para producir los mismos resultados, y por adición de patrón. Los patrones elementales proporcionan una cantidad conocida de analito, mientras que los patrones para comparación de matrices deben estar completamente libres del analito que se busca. La pureza de los reactivos es afectada por factores como capas de óxido y diferencias en la estequiometría supuesta. Es necesario tener cuidado en cada paso del análisis químico.

Terminología

agua regia (*aqua regia*)
análisis por combustión (*combustion analysis*)
bomba (*bomb*)
calcinación húmeda (*wet ashing*)
calcinación seca (*dry ashing*)
coprecipitación (*coprecipitation*)
depuración de la muestra (*sample cleanup*)
derivación (*derivatization*)
fundente (*flux*)
fusión (*fusion*)
heterogéneo (*heterogeneous*)
homogeneo (*homogeneous*)
lote (*lot*)
material segregado (*segregated material*)
matriz (*matrix*)
molino de bolas (*ball mill*)
mortero y pistilo (*mortar and pestle*)
muestra aleatoria (*random sample*)
muestra bruta (*bulk sample*)
muestra compuesta (*composite sample*)
muestra de laboratorio (*laboratory sample*)
porción de prueba (*test portion*)
preconcentración (*preconcentration*)
variancia (*variance*)

Ejercicios

24-A. Una caja contiene 120 000 canicas rojas y 880 000 amarillas.
(a) Si se extrae de la caja una muestra al azar de 1 000 canicas, ¿cuál es la cantidad esperada de canicas de cada color en la muestra?
(b) Regrese las canicas a la caja y repita el experimento. ¿Cuáles son las desviaciones estándares absoluta y relativa para las cantidades de la parte (a) después de muchas extracciones de 1 000 canicas?
(c) ¿Cuáles serán las desviaciones estándares absoluta y relativa después de muchas extracciones de 4 000 canicas?
(d) Complete los enunciados: Si se cuadruplica el tamaño de la muestra, la desviación estándar de muestreo se reduce en un factor de __________. Si el tamaño de la muestra se incrementa en un factor de n, la desviación estándar de muestreo se reduce en un factor de __________.
(e) ¿Qué tamaño de muestra se requiere para reducir la desviación estándar de muestreo de las canicas rojas a ±2%?

24-B. (a) En la Fig. 24-2, ¿qué masa se espera que produzca una desviación estándar de ±10%?
(b) Utilizando el tamaño de muestra de la parte (a), decida cuántas muestras deben tomarse para asegurar con 95% de confianza que la media se conoce con un margen de error de 20 cuentas por segundo por gramo.

24-C. Los alquilos de plomo son contaminantes tóxicos del ambiente a consecuencia de su uso en la gasolina para mejorar el índice de octano. Una forma de medir su concentración en aguas naturales es la voltamperometría de redisolución anódica, en la que el plomo se reduce primero al estado elemental

en un electrodo de mercurio y se disuelve en el Hg. La reoxidación ocurre cuando el potencial de electrodo se hace suficientemente positivo, con la corriente proporcional a la concentración de Pb disuelto. Un ejemplo de esta secuencia es

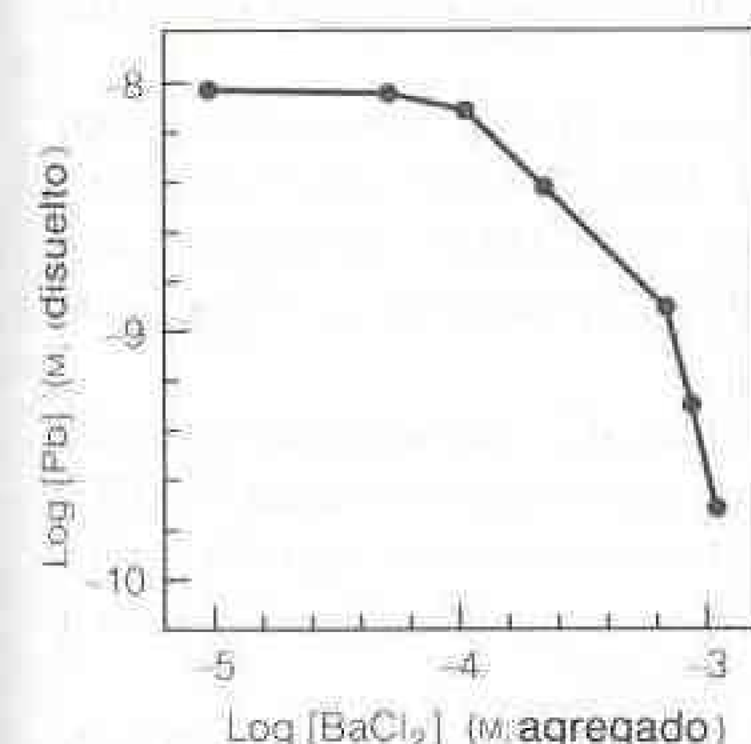
Reducción a −1.2 V:

$$(CH_3CH_2)_3PbCl \rightarrow Pb(\textit{en Hg})$$

Oxidación a −0.5 V:

$$Pb(\textit{en Hg}) \rightarrow Pb^{2+}(aq) \quad \text{(véase la Figura 18-18)}$$

En las muestras naturales se encuentran concentraciones mucho mayores de formas inorgánicas (iónicas) de plomo que de alquilos de plomo, por lo cual es necesario eliminar selectivamente el plomo inorgánico antes del análisis de los alquilos. Una forma de hacerlo es por *coprecipitación* con $BaSO_4$, como se ilustra.



Coprecipitación de Pb^{2+} con $BaSO_4$ a partir de agua destilada a pH 2. [Datos de N. Mikac y M. Branica, *Anal. Chem. Acta*, **212**, 349 (1988).]

En este experimento, el $BaCl_2$ agregado al Pb^{2+} en agua destilada a la concentración que se indica en el eje de las abscisas se precipita con un exceso de 20% de Na_2SO_4, y la concentración residual de plomo se mide por voltamperometría de redisolución. Describa experimentos de control que podrían realizarse para demostrar que es posible emplear coprecipitación para eliminar una gran cantidad de plomo inorgánico de una pequeña cantidad de $(CH_3CH_2)_3PbCl$ en agua de mar, sin eliminar el compuesto alquilo de plomo.

24-D. Una muestra de suelo contiene materia soluble en ácido, materia orgánica y algunos minerales que no se disuelven en ninguna combinación de ácidos calientes intentada por el lector. Sugiera un procedimiento para disolver toda la muestra.

24-E. ¿Qué quiere decirse cuando se menciona que un patrón puede no tener la estequiometria esperada? Dé un ejemplo.

Problemas

A24-1. (a) ¿Cuál es la diferencia entre muestras homogéneas y heterogéneas? Dé un ejemplo de cada una.
(b) ¿Cuál es la diferencia entre materia heterogénea aleatoria y materia heterogénea segregada?

A24-2. Explique lo que quiere decirse cuando se afirma: "A menos de que se conozca con certeza la historia completa de cualquier muestra dada, es recomendable que el analista no pierda su tiempo en analizarla".

A24-3. (a) En el análisis de un barril de pólvora, la desviación estándar de la operación de muestreo es ±4%, y la desviación estándar del procedimiento analítico es ±3%. ¿Cuál es la desviación estándar global?
(b) ¿A qué valor debe reducirse la desviación estándar de muestreo para que la desviación estándar global sea ±4%?

A24-4. Describa cómo se prepararía una muestra compuesta de un material segregado.

A24-5. En la Fig. 24-2, ¿qué masa de muestra se espera que produzca una desviación estándar de muestreo de ±6%?

A24-6. Explique cómo obtendría un polvo con diámetro de partícula promedio cercano a 100 μm empleando los tamices de la Tabla 24-2. ¿Cómo se designaría ese tamaño de malla de partícula?

A24-7. Con base en los potenciales estándares de reducción, especifique cuáles de los siguientes metales se esperaría que se disolvieran en HCl por medio de la reacción $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + (n/2)H_2$: Zn, Fe, Co, Al, Hg, Cu, Pt, Au. (Cuando el potencial predice que el elemento no se disolverá, es posible que no lo haga. Si se espera que se disuelva, puede hacerlo si no interfiere algún otro proceso. Las predicciones basadas en potenciales estándares de reducción a 25°C sólo son tentativas, en virtud de que los potenciales y actividades en soluciones concentradas calientes varían mucho respecto de los indicados en la tabla de potenciales estándares.)

A24-8. Se utiliza el siguiente procedimiento de calcinación húmeda para medir arsénico en muestras orgánicas de suelo por espectroscopia atómica de absorción:[†] Se calienta una muestra con masa entre 0.1 y 0.5 g en una bomba de teflón de 150 mL (Fig. 24-4) que se coloca en un horno de microondas durante 2.5 min con 3.5 mL de HNO_3 al 70%. Después de enfriar, se agrega una mezcla con 3.5 mL

[†] J. Huang, D. Goltz y F. Smith, *Talanta*, **35**, 907 (1988).

de HNO_3 al 70%, 1.5 mL de $HClO_4$ al 70%, y 1.0 mL de H_2SO_4. Se recalienta por tres intervalos de 2.5 min con periodos sin calentamiento intermedios de 2 min. La solución final se diluye con HCl 0.2 M para el análisis. Explique por qué el $HClO_4$ se agregó hasta el segundo calentamiento.

A24-9. Los barbitúricos, como el barbital, pueden extraerse de la orina para el análisis haciendo pasar la muestra entera de orina por una corta columna cromatográfica de fase inversa a base de octadecilo. El barbital se eluye con acetona y cloroformo 1:1. Explique cómo funciona este procedimiento.

Barbital

A24-10. Explique la diferencia entre un patrón elemental y un patrón para comparación de matrices.

A24-11. ¿Por qué se someten a corrosión superficial los metales antes de utilizarlos como patrones?

A24-12. Haciendo referencia a la Tabla 24-6, explique cómo puede emplearse una resina de intercambio iónico para absorción y análisis de SO_2 liberado por combustión.

24-13. En los dos párrafos que siguen a la ecuación 24-6, se presenta un ejemplo de mezcla de partículas con 1 mm de diámetro de KCl y KNO_3 en una razón de número de partículas de 1:99. Una mezcla que contiene 10^4 partículas pesa 11 g. ¿Cuáles son el número de partículas y la desviación estándar esperados para el KCl en una muestra que pesa 11.0×10^2 g?

24-14. Cuando se lanza una moneda, la probabilidad de que caiga en cada lado es $p = q = \frac{1}{2}$ en las ecuaciones 24-2 y 24-3. Si se arroja la moneda n veces, el número esperado de "caras" será igual al número esperado de "cruces": $np = nq = \frac{1}{2}n$. La desviación estándar esperada para n lanzamientos es $\sigma_n = \sqrt{npq}$. A partir de la Tabla 4-1, se espera que 68.3% de los resultados se encuentren entre $\pm 1\ \sigma_n$, y 95.5% se encuentren entre $\pm 2\ \sigma_n$.

(a) Halle la desviación estándar esperada para el número de "caras" en 1 000 lanzamientos.

(b) Por interpolación en la Tabla 4-1, halle el valor de z que incluye 90% del área de la curva gaussiana. Se espera que 90% de los resultados se encuentre dentro de este intervalo de desviaciones estándares respecto a la media.

(c) Si se repiten muchas veces los 1 000 lanzamientos de la moneda, ¿cuál es la clase esperada para el número de caras que incluye 90% de los resultados? (Por ejemplo, la respuesta podría ser "La clase de 490 a 510 se observará el 90% del tiempo.")

24-15. Al analizar un lote con variación aleatoria de la muestra, existe una desviación estándar de muestreo de ±5%. Suponiendo un error despreciable en el procedimiento analítico, ¿cuántas muestras deben analizarse para tener 95% de confianza de que el error en la media se encuentra entre ±4% del valor real? Conteste la misma pregunta para el nivel de confianza del 90%.

24-16. En un experimento análogo al de la Fig. 24-2, se halla que la constante de muestreo es $K_s = 20$ g.

(a) ¿Qué masa de muestra se requiere para que la desviación estándar de muestreo sea de ±2%?

(b) ¿Cuántas muestras con el tamaño obtenido en la parte (a) se requieren para tener 90% de confianza de que la media se conoce con un error de 1.5%?

24-17. Considere una muestra al azar que contiene 4.00 g de Na_2CO_3 (P.F. 105.99, densidad 2.532 g/mL) y 96.00 g de K_2CO_3 (P.F. 138.21, densidad 2.428 g/mL) con radio de partícula esférica uniforme de 0.075 μm.

(a) Calcule la masa de una sola partícula de Na_2CO_3 y el número de partículas de Na_2CO_3 en la mezcla. Haga lo mismo para el K_2CO_3.

(b) ¿Cuál es el número esperado de partículas en 1.00 g de la mezcla?

(c) Calcule la desviación estándar de muestreo relativa en el número de partículas de cada tipo en una muestra de 0.100 g de la mezcla y en una muestra de 1.00 g.

24-18. En la figura se ilustra la concentración de algunos elementos en el agua de mar en función de la profundidad cerca de desfogues hidrotérmicos. El análisis se realizó por el método de coprecipitación de $Ga(OH)_3$ que se describe en la Secc. 24-4.

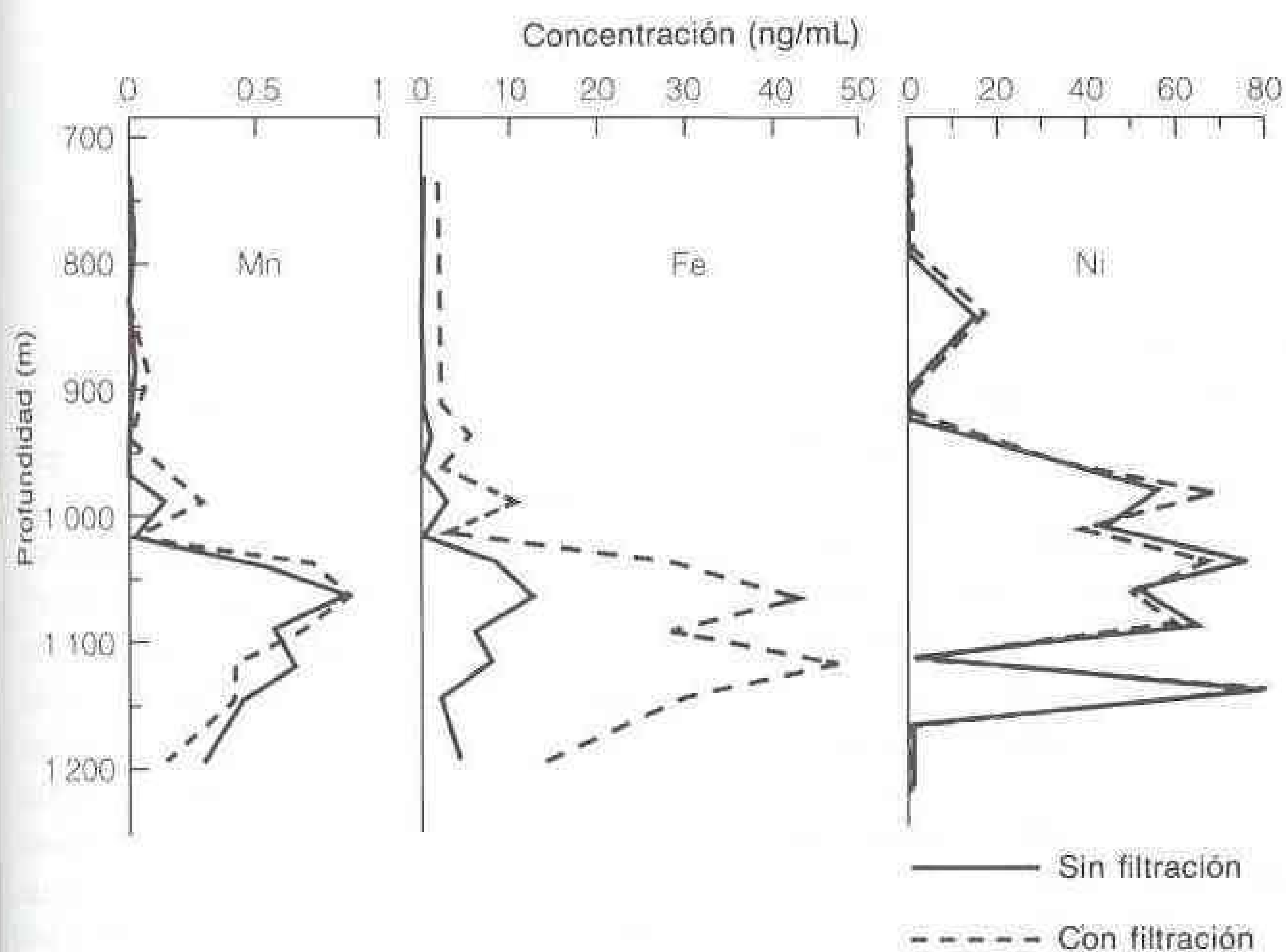
(a) ¿Cuál es el cociente atómico (Ga agregado):(Ni en el agua de mar) para la muestra con la máxima concentración de Ni?

(b) Los resultados indicados por las líneas de guiones se obtuvieron con muestras de agua de mar que no se filtraron antes de la coprecipitación. Los resultados que se representan con líneas de trazo continuo se refieren a muestras filtradas. Los resultados para Mn y Ni no varían entre los dos procedimientos, pero sí los resultados para Fe. Explique el significado de esto.

24-19. Se determinó titanato de bario (una cerámica utilizada en electrónica) por el siguiente procedimiento:† En un crisol de Pt se coloca 1.2 g de Na_2CO_3 y 0.8 g de $Na_2B_4O_7$ más 0.314 6 g de problema. Después de la fusión a 1 000°C en un horno durante 30 min, el sólido enfriado se extrae con 50 mL de HCl 6 M, se transfiere a un matraz volumétrico de 100 mL y se diluye hasta el aforo. Una alícuota de

† F. P. Gorbenko, A. A. Nadezhda, E. I. Dekhovich y T. A. Luk'yanenko, *J. Anal. Chem. U.S.S.R.*, **38**, 1231 (1984).

25.00 mL se trata con 5 mL de ácido tartárico al 15% (que compleja al Ti^{4+} y lo mantiene en solución acuosa) y 25 mL de tampón de amoniaco, a pH 9.5. La solución se trata con reactivos orgánicos que complejan el Ba^{2+}, y el complejo de Ba se extrae en CCl_4. Después de acidificar (para liberar el Ba^{2+} de su complejo orgánico), el Ba^{2+} se extrae por retroceso en HCl 0.1 M. La muestra acuosa final se trata con tampón de amoniaco y azul de metiltimol (un indicador de iones metálicos) y se titula con 32.49 mL de EDTA 0.011 44 M. Halle el porcentaje de Ba en la cerámica.



Perfil de distribución de concentraciones de algunos elementos en el agua de mar cerca de desfogues hidrotérmicos. [Tomado de T. Akagi y H. Haraguchi, *Anal. Chem.*, **62**, 81 (1990).]

25 Prácticas de Laboratorio

Las prácticas que se describen en este capítulo tienen por objeto ilustrar las principales técnicas analíticas expuestas en esta obra,[†] y siguen aproximadamente el mismo orden en que los temas se presentan en el texto.

Si bien estas prácticas no conllevan riesgo alguno cuando se realizan con un cuidado razonable, *cualquier experimento de química es potencialmente peligroso*. Toda solución que emita humos (como el HCl concentrado), y todos los solventes no acuosos, deben manipularse en una campana o vitrina de extracción. Los pipeteos nunca deben efectuarse con la boca. Las salpicaduras sobre el cuerpo han de enjuagarse de inmediato con abundante agua corriente y lavarse con agua y jabón; su ocurrencia debe ser informada al profesor o instructor para prevenir posibles consecuencias. Es necesario limpiar en el acto los derrames sobre la mesa de laboratorio. Los reactivos químicos tóxicos no deben vertirse al sumidero. El instructor establecerá un procedimiento seguro para eliminar cada sustancia química que deba descartarse (véase el Recuadro 2-2).

25-1 CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

Una característica importante de los buenos analistas es su habilidad para obtener los mejores resultados posibles con sus instrumentos. Con este propósito, es recomendable que el lector calibre su propio material volumétrico (buretas, pipetas, matraces, etc.) a fin de medir exactamente los volúmenes vertidos o contenidos. Esta práctica además contribuye a mejorar la técnica para la manipulación del material volumétrico. Antes de comenzar este experimento, es necesario estudiar la Secc. 2-9.

Calibración de una Bureta de 50 mL

En este procedimiento, se traza una gráfica (como la de la Fig. 3-3) necesaria para convertir el volumen medido que se vierte con la bureta en volumen verdadero vertido a 20°C.

[†] Una fuente excelente de prácticas adicionales que implican métodos instrumentales de análisis es D. T. Sawyer, W. R. Heineman y J. M. Beebe, *Chemistry Experiments for Instrumental Methods* (Nueva York: Wiley, 1984). Una lista computarizada de prácticas publicadas en *Journal of Chemical Education* es *J. Chem. Ed.*, **64**, 546 (1987).

PROCEDIMIENTO

1. Se llena la bureta con agua destilada y se expulsa cualquier burbuja de aire retenida en la punta. Obsérvese que la bureta se vacíe sin dejar gotas adheridas a la pared. Si éste es el caso, se limpia la bureta con agua y jabón o se le deja sumergida con una solución limpiadora a base de ácido sulfúrico-peroxidisulfato (véase la nota al pie de la pág. 21). Se ajusta el nivel del menisco en 0.00 mL o un poco abajo, y se toca la pared interna de un vaso de precipitados con la punta de la bureta para eliminar la gota de agua suspendida. Se deja la bureta en reposo durante 5 min mientras se pesa un matraz de 125 mL provisto de un tapón de goma. (No debe tocarse el matraz con los dedos, a fin de no modificar su masa con residuos de las huellas degitales.) Si el nivel del líquido en la bureta ha cambiado, se aprieta y se repite el procedimiento.
2. Se vierten aproximadamente 10 mL de agua (a un gasto menor de 20 mL/min) en el matraz previamente pesado, y se tapa éste para evitar la evaporación. Se deja durante 30 s que la película de líquido adherida a la pared escurra antes de efectuar la lectura de la bureta. Todas las lecturas se estiman hasta el centésimo de mL más cercano. Se pesa de nuevo el matraz y se determina la masa de agua transferida.
3. Ahora se extraen de la bureta 10 a 20 mL, y se mide la masa de agua desalojada. Se repite el procedimiento para 30, 40 y 50 mL. Después de terminar, se repite el procedimiento completo (10, 20, 30, 40 y 50 mL).
4. Se utiliza la Tabla 2-6 para convertir la masa de agua en volumen vertido. Se repite cualquier juego de valores de correcciones de bureta cuya concordancia no sea mejor que 0.04 mL. Se hace una gráfica de calibración como la que se presenta en la Fig. 3-3, donde se indique el factor de corrección para cada intervalo de 10 mL.

EJEMPLO: Calibración de una Bureta

Al vaciar una bureta a 24°C se obtienen los siguientes resultados:

Lectura final	10.01	10.08 mL
Lectura inicial	0.03	0.04
Diferencia	9.98	10.04 mL
Masa	9.984	10.056 g
Volumen real vertido	10.02	10.09 mL
Corrección	+0.04	+0.05 mL
Corrección promedio	+0.045 mL	

Para calcular el volumen realmente vertido cuando se desalojan 9.984 g de agua a 24°C, se busca en la columna de la Tabla 2-6 llamada "Corregido a 20°C", y se encuentra que 1.000 0 g de agua ocupa 1.003 8 mL. Por lo tanto, 9.984 g ocupa (9.984 g)(1.003 8 mL/g) = 10.02 mL. La corrección promedio para los dos juegos de datos es +0.045 mL.

A fin de obtener la corrección para un volumen mayor que 10 mL, se suman las masas sucesivas de agua colectadas en el matraz. Supóngase que se miden las siguientes masas:

	Intervalo de volumen (mL)	Masa vertida (g)
	0.01-10.01	9.984
	10.01-19.90	9.835
	19.90-30.06	10.071
Suma	30.03 mL	29.890 g

La masa total de agua vertida corresponde a (29.890 g)(1.003 8 mL/g) = 30.00 mL. Dado que el volumen indicado es de 30.03 mL, la corrección de la bureta para 30 mL es de −0.03 mL.

¿Qué significa esto? Supóngase que la Fig. 3-3 corresponde a la bureta utilizada. Si se empieza una titulación en 0.04 mL y se termina en 29.0 mL, se habrá vertido 28.96 mL de ser perfecta la bureta. De hecho, la Fig. 3-3 indica que la bureta vierte 0.03 mL menos que la cantidad indicada, por lo que sólo se virtieron efectivamente 28.93 mL. Para utilizar la curva de calibración, todas las titulaciones empiezan cerca de 0.00 mL o se corrigen ambas lecturas, la inicial y la final. Se utiliza la curva de calibración siempre que se trabaja con la bureta.

Otras Calibraciones

Las pipetas pueden calibrarse pesando el agua que vierten. Un matraz volumétrico puede calibrarse pesándolo primero vacío y luego pesándolo de nuevo lleno hasta la marca con agua destilada. Cada procedimiento debe realizarse por lo menos dos veces. Compare sus resultados con las tolerancias indicadas en las Tablas 2-2, 2-3 y 2-4.

25-2 DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE CALCIO COMO $CaC_2O_4 \cdot H_2O$†

El ion calcio puede determinarse por precipitación con oxalato en solución básica para formar $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ($K_{ps} = 1.9 \times 10^{-9}$). El precipitado es soluble en soluciones ácidas, puesto que el anión oxalato es una base débil (Reacciones 8-2 y 8-3). Si la precipitación se efectúa con lentitud, pueden obtenerse cristales grandes fáciles de filtrar y relativamente puros. Esto puede lograrse por disolución de Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$ en solución ácida seguida de un incremento progresivo del pH mediante descomposición térmica de urea (Reacción 8-4).

REACTIVOS

Solución de oxalato de amonio: Se prepara un litro de solución que contenga 400 g de $(NH_4)_2C_2O_4$ más 25 mL de HCl 12 M. Cada estudiante necesita 80 mL de esta solución.

Soluciones problemas: Se prepara un litro de solución que contenga de 15 a 18 g de $CaCO_3$ puro más 38 mL de HCl 12 M. Cada estudiante necesita 100 mL de esta solución. También pueden conseguirse soluciones problemas sólidas en la compañía Thorn Smith.‡

PROCEDIMIENTO

1. Se secan tres crisoles de vidrio sinterizado con porosidad mediana durante 1 a 12 h a 105°C; se deja que se enfríen en un desecador durante 30 min y se les pesa. Se repite el mismo procedimiento con tiempos de calentamiento de 30 min hasta que pesadas sucesivas no difieran en más de 0.3 mg. Para manipular los crisoles debe utilizarse una toalla de papel o guantes, nunca los dedos desnudos.

2. Se utilizan unas pocas porciones pequeñas de solución problema para enjuagar una pipeta volumétrica de 25 mL, y el líquido de enjuague se desecha. *No debe aspirarse con la boca, sino con una pera de goma.* Se transfieren exactamente 25 mL de solución problema a cada uno de tres vasos de precipitados de 250 a 400 mL, y se diluye cada alícuota con ~ 75 mL de HCl 0.1 M. A cada vaso de precipitados se añaden cinco

† C. H. Hendrikson y P. R. Robinson, *J. Chem. Ed.*, **56**, 341 (1979). Un experimento sobre análisis termogravimétrico es el de J. O. Hill y R. J. Magee, *J. Chem. Ed.*, **65**, 1024 (1988).

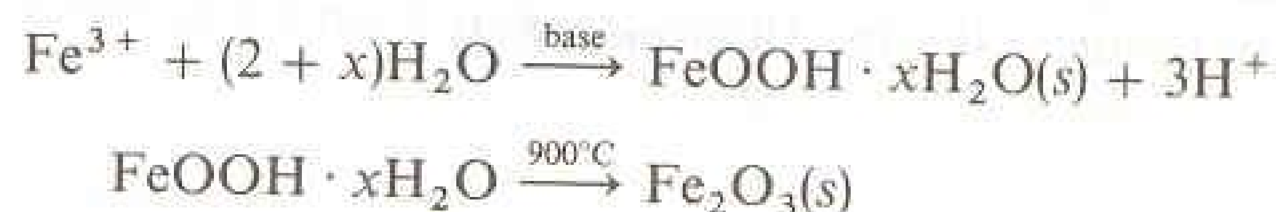
‡ Thorn Smith Inc., 7755 Narrow Gauge Road, Beulah, MI 49617.

gotas de solución del indicador rojo de metilo (Tabla 11-3). Este indicador es rojo por debajo de pH 4.8 y amarillo arriba de pH 6.0.

3. Se añaden ~ 25 mL de solución de oxalato de amonio a cada vaso de precipitados mientras se agita con una varilla de vidrio. Se retira la varilla y se enjuaga con agua, que se recoge en el vaso de precipitados. Se agregan ~ 15 g de urea sólida a cada muestra, se tapan con un vidrio de reloj y se llevan a ebullición suave durante ~ 30 min hasta que el indicador vire a amarillo.
4. Se filtra cada solución en caliente con un crisol previamente pesado utilizando vacío (Fig. 2-15). Se añaden ~ 3 mL de agua helada al vaso de precipitados, y se utiliza un gendarme de goma para la transferencia al embudo del sólido remanente. Se repite el procedimiento con pequeñas porciones de agua helada hasta que el precipitado se haya transferido totalmente. Por último se usan dos porciones de 10 mL de agua helada para enjuagar cada vaso de precipitados, y se vierten los lavados sobre el precipitado.
5. Se seca el precipitado, primero con aspiración durante 1 min y después en un horno a 105°C durante 1 a 2 h. Se lleva cada crisol a peso constante. El producto es un tanto higroscópico, por lo que sólo debe extraerse un crisol cada vez del desecador, y las pesadas deben efectuarse rápidamente.
6. Se calcula la molaridad de Ca^{2+} en la solución problema o el porcentaje en peso de Ca^{2+} en la muestra problema sólida. Se calculan la desviación estándar y la desviación estándar relativa ($s/\bar{x}$ = desviación estándar/promedio).

25-3 DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE HIERRO COMO Fe_2O_3†

Una muestra que contiene hierro puede analizarse precipitando el óxido hidratado a partir de una solución básica, y calcinándolo después para producir Fe_2O_3:



$$Fe^{3+} + (2 + x)H_2O \xrightarrow{\text{base}} FeOOH \cdot xH_2O(s) + 3H^+$$

$$FeOOH \cdot xH_2O \xrightarrow{900^\circ C} Fe_2O_3(s)$$

El óxido hidratado es gelatinoso y puede contener impurezas ocluidas. Cuando esto se sospecha, el precipitado inicial se disuelve en ácido y se vuelve a precipitar. Puesto que durante la segunda precipitación la concentración de impurezas es menor, la contaminación por oclusión disminuye. Las muestras problemas pueden prepararse a partir de sulfato ferroso amónico o comprarse de la casa Thorn Smith.

PROCEDIMIENTO

1. Se llevan a peso constante tres crisoles de porcelana con su tapa, calentándolos al rojo durante 15 min sobre un mechero (Fig. 2-21). Se dejan enfriar en un desecador durante 30 min y se pesa cada uno. Se repite el procedimiento hasta que pesadas sucesivas no difieran en más de 0.3 mg. Es necesario asegurarse de que la totalidad de cualquier sustancia oxidable que pudiera estar presente en la superficie de cada crisol se haya consumido.
2. Se pesan con exactitud tres muestras de sustancia problema cuyo contenido de Fe sea suficiente para producir ~ 3 g de Fe_2O_3. Se disuelve cada muestra en 10 mL de HCl 3 M (calentando si ello es necesario). Si se tienen impurezas insolubles, se filtra con papel filtro cualitativo y se lava muy bien el filtro con agua destilada. Se añaden 5 mL de HNO_3 6 M y se lleva a ebullición durante unos minutos, para asegurar que todo el hierro se ha oxidado a Fe(III).

† Adaptado de D. A. Skoog y D. M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 3a ed. (Nueva York: Holt, Rinehart and Winston, 1976).

3. Se diluye la muestra a 200 mL con agua destilada y se añade amoniaco 3 M[‡] con agitación constante hasta que la solución se vuelva básica (lo cual se observa con ayuda de papel tornasol o papel indicador de pH). Se digiere el precipitado mediante ebullición durante 5 min y se deja que se asiente.
4. Se decanta el líquido sobrenadante con papel filtro sin ceniza de porosidad gruesa (Whatman 41 o Schleicher and Schuell Black Ribbon, como en las Figs. 2-16 y 2-17). No se añada líquido arriba del centímetro superior del embudo. Se prosigue con el paso 5 si se desea reprecipitar. Se lava repetidamente el precipitado con NH_4NO_3 al 1% caliente hasta que no se detecte Cl^- en el sobrenadante filtrado. (El Cl^- se busca acidificando unos cuantos mililitros del filtrado con HNO_3 diluido y agregando unas gotas de $AgNO_3$ 0.1 M.) Finalmente, se transfiere el sólido al filtro valiéndose de un gendarme de goma y una cantidad extra de agua caliente. Se prosigue con el paso 6 en caso de no requerirse reprecipitación.
5. Se lava dos veces la masa gelatinosa con 30 mL de NH_4NO_3 al 1% hirviente, y se decanta el sobrenadante a través del filtro. A continuación se devuelve el papel filtro con el precipitado al vaso de precipitados, se añaden 5 mL de HCl 12 M para disolver el hierro, y se disgrega el papel filtro en fragmentos pequeños mediante una varilla de vidrio. Manteniendo agitación constante, se añade amoniaco y se reprecipita el hierro. Se decanta a través de un embudo provisto de una hoja nueva de papel filtro sin ceniza. El sólido se lava varias veces con NH_4NO_3 caliente al 1% hasta que no se detecten más que cantidades mínimas de Cl^- en el filtrado. Todo el sólido se transfiere al filtro valiéndose de un gendarme de goma y de una cantidad extra de agua caliente.
6. El papel filtro se deja durante una noche completa para que escurra, de ser posible protegiéndolo del polvo. Se retira cuidadosamente del embudo, se dobla como se muestra en la Fig. 2-20, y se transfiere a un crisol de porcelana que se ha llevado a peso constante.
7. Con el cuidado debido, se seca el crisol con una flama pequeña, como se muestra en la Fig. 2-21. La flama debe orientarse hacia la parte superior del recipiente y la tapa debe retirarse. Es necesario evitar las salpicaduras. Después de secado, el papel filtro se *incinera* incrementando la temperatura de la flama. El aire debe llegar libremente hasta el crisol, para evitar la reducción del hierro por el carbono. (La tapa debe mantenerse al alcance de la mano para sofocar el crisol en caso de que el papel se inflame.) Cualquier huella de carbono dejada sobre el crisol o su tapa debe eliminarse dirigiendo hacia ella la flama del mechero. Deben emplearse guantes para manipular el crisol. Finalmente, el producto se *calcina* durante 15 min con el calentamiento más intenso que el mechero permita.
8. Se enfría el crisol un corto tiempo al aire y luego en un desecador durante 30 min. El crisol se pesa con su tapa, se vuelve a calcinar y se lleva a peso constante (variaciones no mayores de 0.3 mg) con calentamientos repetidos.
9. Para cada muestra, se calcula el porcentaje en peso de hierro, el promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa ($s/\bar{x}$).

25-4 PREPARACIÓN DE PATRONES ÁCIDO-BASE

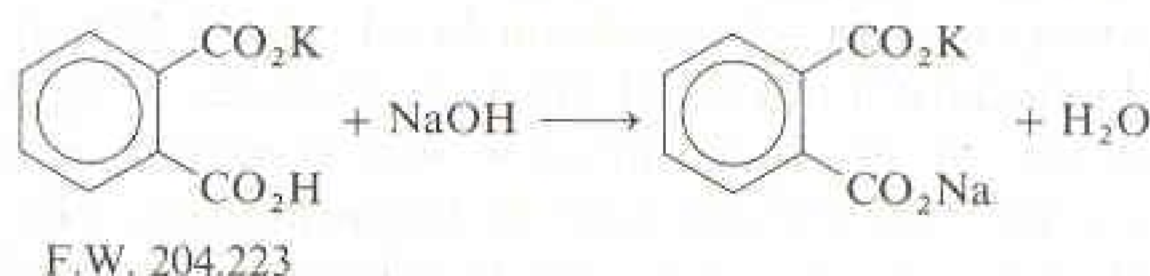
En la Secc. 11-6 se presentó la información fundamental acerca de los procedimientos descritos enseguida. Muestras problemas de ftalato ácido de potasio o carbonato de sodio (disponibles en la casa Thorn Smith) pueden analizarse por los procedimientos descritos en esta sección.

[‡] Los reactivos alcalinos no deben almacenarse en recipientes de vidrio, ya que disuelven lentamente este material. Si se utiliza amoniaco de un recipiente de vidrio, puede contener partículas de sílice y debe filtrarse antes de su uso.

NaOH Patrón

PROCEDIMIENTO

1. Una solución acuosa de NaOH al 50% (p/p) debe prepararse previamente y dejarse un tiempo en reposo para que sedimente. El carbonato de sodio es insoluble en esta solución, y precipita. La solución se conserva en un frasco de polietileno herméticamente cerrado, y se manipula con precaución para evitar que el precipitado asentado vuelva a suspenderse cuando se toma una parte del sobrenadante. La densidad de la solución es cercana a 1.50 g por mililitro.
2. Es necesario dejar secar ftalato ácido de potasio de calidad patrón primario durante 1 h a 110°C y conservarlo en un desecador.



3. Se hierve 1 L de agua durante 5 min para eliminar el CO_2. Se transfiere el agua a un frasco de polietileno, que debe permanecer herméticamente cerrado siempre que sea posible. Se calcula el volumen de NaOH al 50% que se requiere para obtener 1 L de NaOH ~ 0.1 M. Se utiliza una probeta graduada para transvasar esta cantidad de NaOH al frasco que contiene el agua. Se homogeneiza por agitación y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente (de preferencia durante una noche).
4. Se pesan cuatro muestras de ftalato ácido de potasio y se disuelve cada una de ellas con ~ 25 mL de agua destilada en un matraz de 125 mL. El tamaño de cada muestra debe ser tal que éstas reaccionen con ~ 25 mL de NaOH 0.1 M. A cada una se le agregan tres gotas de fenolftaleína como indicador (Tabla 11-3), y una de ellas se titula con rapidez para localizar aproximadamente el punto final. La bureta debe tener una tapa no hermética que minimice la entrada de CO_2.
5. Se calcula el volumen de NaOH necesario para titular cuidadosamente cada una de las otras tres muestras. Durante cada titulación, es preciso agitar y hacer girar el matraz periódicamente con el fin de mezclar con el resto de la solución el líquido adherido a la pared del recipiente. Cuando se está muy cerca del punto final, cada adición debe aportar una fracción de gota. Para lograrlo, se deja que una gota se forme parcialmente en la punta de la bureta y se pone en contacto con la pared interior del matraz, que se inclina y se hace girar para que aquélla se mezcle con el resto de la solución. El punto final se alcanza con la aparición de un color rosa pálido que persiste por lo menos durante 15 s. (El color desaparece lentamente a medida que en la solución se disuelve CO_2 del aire.)
6. Se calcula la molaridad promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa ($s/\bar{x}$). De haber trabajado cuidadosamente, la desviación estándar relativa será < 0.2%.

HCl Patrón

PROCEDIMIENTO

1. Se utiliza la información impresa en el interior de la portada de este libro para calcular el volumen de HCl concentrado (~ 37% p/p) que debe añadirse a 1 L de agua destilada a fin de obtener una solución de HCl ~ 0.1 M; se prepara esta solución.
2. Se seca durante 1 h a 110°C carbonato de sodio de calidad patrón primario, y se deja enfriar en un desecador.

3. Se pesan cuatro muestras de Na_2CO_3 de tamaño suficiente para reaccionar con ~ 25 mL de HCl 0.1 M, y se coloca cada una de ellas en un matraz de 125 mL. En cuanto esté todo listo para empezar la titulación, se disuelven en 25 mL de agua destilada.

$$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow CO_2 + 2NaCl$$

P.F. 105.989

A cada una se le añaden tres gotas de verde de bromocresol como indicador (Tabla 11-3), y una de ellas se titula con rapidez (hasta el color verde) para localizar aproximadamente el punto final.

4. Cada muestra se titula cuidadosamente hasta que vira de azul a verde. Cada solución se hierve entonces para eliminar el C_2. La solución debe volverse azul de nuevo.
5. Se añade cuidadosamente HCl con la bureta hasta que la solución se vuelve de nuevo verde. Si se desea, puede titularse un blanco, usando tres gotas del indicador en 50 mL de NaCl 0.05 M. El volumen de HCl requerido en la titulación del blanco se resta al de la titulación de Na_2CO_3.
6. Se calcula la molaridad media del HCl, la desviación estándar y la desviación estándar relativa.

25-5 ANÁLISIS DE UNA MEZCLA DE CARBONATO Y BICARBONATO†

Esta práctica consta de dos titulaciones. En la primera, se determina la alcalinidad total ($= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$) mediante la titulación de la mezcla con HCl patrón hasta el punto final del verde de bromocresol:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

Otra alícuota de la solución problema se trata con un exceso de NaOH para convertir HCO_3^- a CO_3^{2-}:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

A continuación, la totalidad del carbonato se precipita con $BaCl_2$:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$$

El exceso de NaOH se titula de inmediato con HCl patrón para determinar cuánto HCO_3^- estaba presente. A partir de la alcalinidad total y de la concentración de bicarbonato, se calcula la concentración inicial de carbonato. Pueden prepararse muestras problemas en el estado sólido a partir de carbonato y bicarbonato de sodio o potasio de calidad reactivo analítico.

PROCEDIMIENTO

1. Las muestras problemas sólidas deben almacenarse en un desecador para mantenerlas secas, pero no se les debe calentar. Incluso un calentamiento ligero a una temperatura entre 50 y 100°C convierte el $NaHCO_3$ en Na_2CO_3. Se pesan con exactitud 2.0 a 2.5 g de problema en un matraz volumétrico de 250 mL. Para realizar esto de manera satis-

† Una práctica relacionada puede consultarse en V. T. Lieu y G. E. Kalbus, "Potentiometric Titration of Acidic and Basic Compounds in Household Cleaners", *J. Chem. Ed.*, **65**, 184 (1988).

factoria, la muestra se pesa en un pesafiltro tapado, una parte se transfiere a un embudo colocado en el matraz volumétrico, y el pesafiltro se pesa de nuevo. El proceso se repite hasta que se ha transferido al embudo la cantidad deseada de reactivo. El embudo se enjuaga varias veces con pequeñas porciones de agua fría recién hervida para disolver la muestra. Se retira el embudo, se diluye hasta la marca y se mezcla bien.

2. Con una pipeta volumétrica, se transfiere una alícuota de 25.00 mL de la solución problema a un matraz de 250 mL y se titula con HCl patrón 0.1 M, en presencia de verde de bromocresol como indicador, siguiendo lo descrito en la Secc. 25-4. El procedimiento se repite con otras dos muestras de 25.00 mL de solución problema.
3. Con una pipeta volumétrica, se transfieren una alícuota de 25.00 mL de la solución problema y 50.00 mL de NaOH patrón 0.1 M a un matraz de 250 mL. Se agita y se agregan 10 mL de $BaCl_2$ al 10% (p/p) mediante una probeta graduada. Se agita de nuevo para precipitar $BaCO_3$, se añaden dos gotas del indicador fenolftaleína (Tabla 11-3) y se titula inmediatamente con HCl patrón 0.1 M.
4. A partir de los resultados del paso 2, se calcula la alcalinidad total y su desviación estándar. De los resultados del paso 3, se calcula la concentración del bicarbonato y su desviación estándar. Tomando la desviación estándar como estimador de la incertidumbre, se calcula la concentración (y su incertidumbre) del carbonato en la muestra. Se expresa la composición del sólido problema como porcentaje en peso (± incertidumbre) para cada constituyente. Por ejemplo, el resultado final podrá escribirse como 63.4 (± 0.5)% en peso de K_2CO_3 y 36.6 (± 0.2)% en peso de $NaHCO_3$.

25-6 ANÁLISIS DE NITRÓGENO POR EL MÉTODO DE KJELDAHL

El *método de Kjeldahl*, desarrollado en 1883, sigue siendo uno de los más exactos y ampliamente utilizados para la determinación de nitrógeno. La sustancia nitrogenada se *digiere* primero en ácido sulfúrico en ebullición, el cual convierte el nitrógeno a NH_4^+ y oxida los demás elementos presentes:

$$\text{C, H, N orgánicas} \xrightarrow[\text{hirviente}]{H_2SO_4} NH_4^+ + CO_2 + H_2O$$

Compuestos de mercurio, cobre y selenio catalizan el proceso de digestión. Para incrementar la velocidad de reacción, se eleva el punto de ebullición del ácido sulfúrico concentrado (338°C) agregando K_2SO_4. La digestión con H_2SO_4 y H_2O_2 en una bomba de microondas (Fig. 24-4) es especialmente útil y sólo requiere 15 min. El proceso de digestión que se presenta enseguida es aplicable a las aminas y amidas (proteínas). Es necesario efectuar modificaciones para compuestos nitro, nitritos, compuestos azo, cianuros y derivados de la hidrazina.[†] (También se recomienda la digestión de Kjeldahl para destruir desechos orgánicos altamente tóxicos.[‡])

Después de que termina la digestión, la solución que contiene NH_4^+ se hace básica y el NH_3 formado se destila en un recipiente receptor que contiene una cantidad conocida de HCl (véanse las ecuaciones 9-8 a 9-10). El HCl que no reaccionó

[†] H. C. Moore, *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 669 (1920); *J. Offic. Agr. Chemists*, **8** 411 (1924-1925); I. K. Phelps y H. W. Daudt, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **3**, 306 (1920); **4**, 72 (1921).

[‡] Para desactivar compuestos orgánicos altamente tóxicos, se colocan 10 g de K_2SO_4 y 100 mL de H_2SO_4 al 98% (p/p) en un matraz de 500 mL provisto de un condensador con reflujo. Se añaden hasta 5 g de material de desecho y algunas piedras de ebullición, y se deja a reflujo hasta que la solución quede transparente. Si la clarificación no se completa en 1 h, se enfría el matraz, se añaden lentamente 10 mL de H_2O_2 al 30% (p/p) agitando, se agrega una nueva piedra de ebullición y se reinicia el reflujo. Los compuestos orgánicos nitro, azo y peróxido deben reducirse antes de realizar este procedimiento destructivo. La mezcla de H_2SO_4 puede utilizarse de nuevo hasta que solidifique cuando se enfría.

se titula con NaOH para determinar cuánto HCl se consumió con NH_3. Puesto que la solución por titular contiene tanto HCl como NH_4^+, es preciso seleccionar un indicador que permita la titulación de HCl sin que comience la de NH_4^+. El verde de bromocresol (intervalo de transición de 3.8 a 5.4) satisface esta necesidad. (Véase el Problema 11-36.)

Muestras biológicas como leche en polvo, cereales secos o harina pueden analizarse por el procedimiento que se describe enseguida. También pueden prepararse problemas a partir de acetanilida, ácido *N*-2-hidroxietilpiperazina-*N'*-2-etanosulfónico (tampón HEPES, Tabla 10-2), glicina, ácido nicotínico o las sales amoniacales del ácido *p*-toluenosulfónico.

Figura 25-1
Matraz de Kjeldahl para digestión. El largo cuello tiene como finalidad evitar la pérdida de muestra por salpicaduras.

Digestión

PROCEDIMIENTO

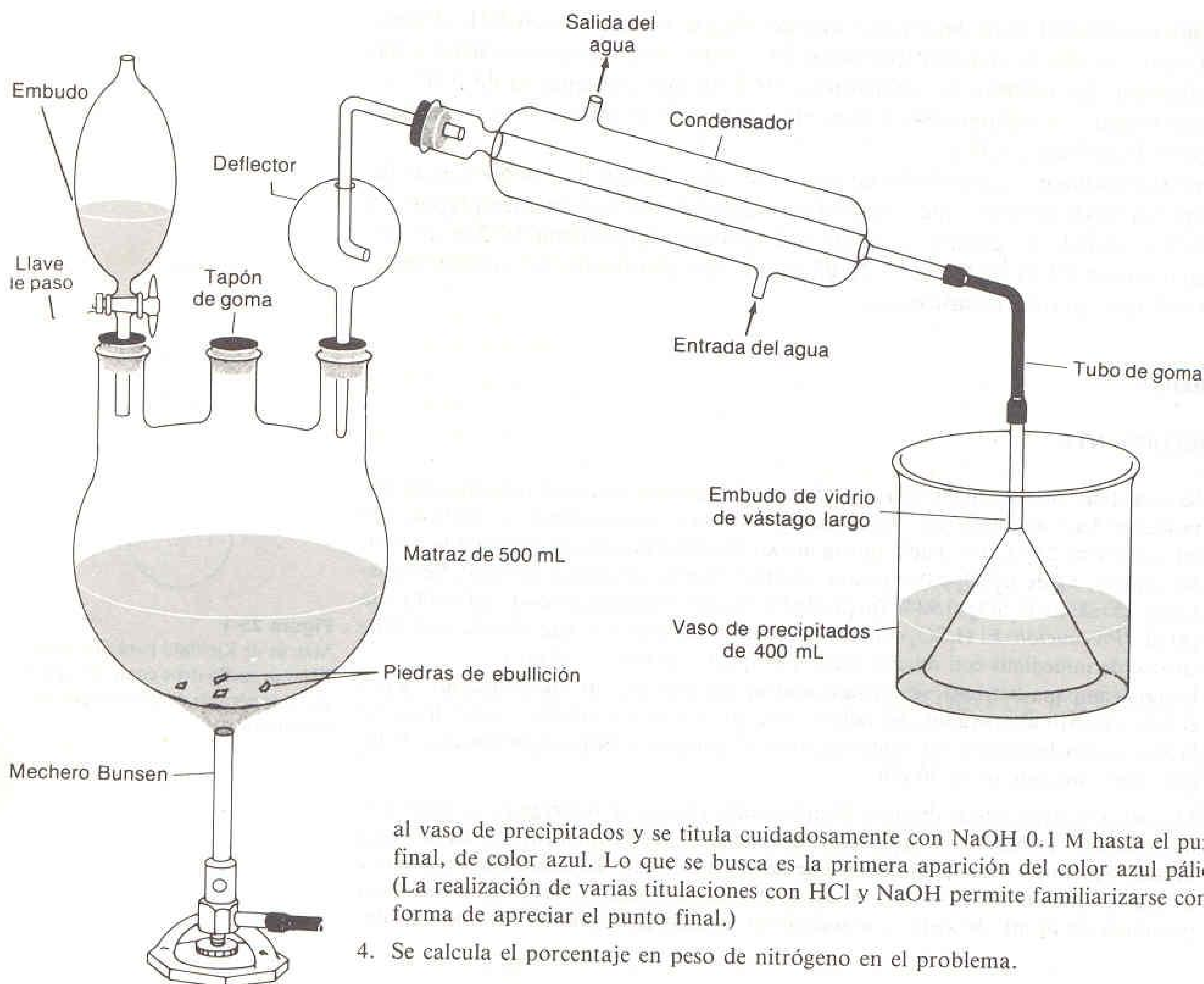
1. Se seca el problema a 105°C durante 45 min y se pesa con exactitud una cantidad que produzca 2 a 3 mmol de NH_3. Se coloca la muestra en un matraz de Kjeldahl de 500 mL *seco* (Fig. 25-1), de manera que la menor cantidad posible se adhiera a la pared. Se añaden 10 g de K_2SO_4 y tres piedras de ebullición recubiertas de selenio§. Se transfieren 25 mL de H_2SO_4 al 98% (p/p), de forma que arrastren el sólido adherido a la pared. (*Precaución:* El H_2SO_4 concentrado es muy corrosivo. Si cae sobre la piel, debe lavarse de inmediato con mucha agua, y después con agua y jabón.)
2. En una campana (vitrina), se sujeta el matraz con pinzas a 30° de inclinación, hacia el lado opuesto al operador. Se calienta suavemente con un mechero hasta que cese la producción de espuma y la solución se vuelva homogénea. Se prosigue con una ebullición suave durante otros 30 min.
3. El matraz se deja enfriar durante 30 min *al aire* y luego se sumerge en un baño con hielo durante 15 min. Con agitación constante se añaden lentamente 50 mL de agua helada. Se disuelve cualquier sólido que haya cristalizado. El líquido se transfiere a un matraz para destilación (Fig. 25-2). el matraz de Kjeldal se lava cinco veces con porciones de 10 mL de agua, y se reúnen los lavados en el matraz para destilación.

Destilación

PROCEDIMIENTO

1. Se monta un equipo como el de la Fig. 25-2; las conexiones deben ser herméticas. Un volumen de 50.00 mL de HCl patrón se transfiere con una pipeta al vaso de precipitados receptor, y el embudo se sujeta en su posición por debajo del nivel del líquido.
2. Se colocan 50 mL de NaOH 6 M en el tubo de bromo, y de aquí se vierten gota a gota en el matraz de destilación durante un periodo de 1 min. No debe dejarse pasar el último mililitro por la llave de paso, de manera que el gas no escape del matraz. Se cierra la llave de paso y se calienta el matraz suavemente hasta que dos tercios del líquido hayan destilado.
3. Se retira el embudo del vaso de precipitados *antes* de alejar el mechero del matraz (para evitar que el destilado regrese por vacío hacia el condensador). Se enjuaga completamente el embudo con agua destilada y se recogen los lavados en el vaso de precipitados. Se añaden seis gotas de la solución del indicador verde de bromocresol (Tabla 11-3)

§ Pueden obtenerse gránulos de Hengar recubiertos de selenio en Scientific Products, 1430 Waukegan Road, McGraw Park, IL 60085. Alternativamente, el catalizador puede ser 0.1 g de Se, 0.2 g de $CuSeO_3$ o un cristal de $CuSO_4$.



al vaso de precipitados y se titula cuidadosamente con NaOH 0.1 M hasta el punto final, de color azul. Lo que se busca es la primera aparición del color azul pálido. (La realización de varias titulaciones con HCl y NaOH permite familiarizarse con la forma de apreciar el punto final.)

4. Se calcula el porcentaje en peso de nitrógeno en el problema.

Figura 25-2
Equipo para la destilación de Kjeldahl.

25-7 ESTUDIO DE UNA CURVA DE TITULACIÓN ÁCIDO-BASE: GRÁFICA DE GRAN†

En esta práctica se titula una muestra de ftalato ácido de potasio puro (Tabla 11-4) con NaOH patrón. Se utiliza la gráfica de Gran (tema que debe estudiarse en la Secc. 11-5) para localizar el punto de equivalencia y determinar K_a. Se emplean coeficientes de actividad para efectuar los cálculos de este experimento.

PROCEDIMIENTO (ASUNTO SENCILLO)

1. Se seca aproximadamente 1.5 g de ftalato ácido de potasio a 105°C durante 1 h y se deja enfriar en un desecador durante 20 min. Se pesa con exactitud ~ 1.5 g y se disuelve en agua contenida en un matraz volumétrico de 250 mL. Se diluye hasta el enrase y se homogeneiza completamente.

† Una práctica relacionada puede verse en C. A. Castillo S. y A. Jaramillo A., "An Alternative Procedure for Titration Curves of a Mixture of Acids of Different Strengths", *J. Chem. Ed.*, **66**, 341 (1989).

2. Siguiendo las instrucciones del fabricante del medidor de pH que se utilice, se calibran el medidor y el electrodo de vidrio mediante soluciones tampón con pH cercano a 7 y 4. Se enjuagan correctamente los electrodos con agua destilada, y se secan con papel absorbente antes de sumergirlos en una solución.
3. Se transfieren con una pipeta 100.0 mL de la solución de ftalato a un vaso de precipitados de 250 mL que contenga una barra magnética. Se colocan los electrodos en el líquido de manera que la barra no los golpee. Si se utiliza un electrodo combinado, el pequeño orificio lateral localizado cerca de su extremo debe sumergirse en la solución. Este orificio hace las veces de puente salino del electrodo de referencia. Se deja que los electrodos se equilibren durante 1 min (manteniendo la agitación) y se registra el pH.
4. Se agrega una gota del indicador fenolftaleína (Tabla 11-3) y se titula la solución con NaOH patrón ~ 0.1 M. Hasta a 4 mL del punto de equivalencia teórico, la base se añade en alícuotas de ~1.5 mL; el volumen y el pH se registran 30 s después de cada adición. Posteriormente se agregan alícuotas de 0.4 mL hasta a 1 mL del punto de equivalencia. Después de esto, la base se añade gota a gota hasta que se haya rebasado en algunos décimos de mililitro el punto final caracterizado por el color rosa. (Se registra el volumen al que aparece el color rosa.) Se añaden entonces cinco alícuotas más de 1 mL.
5. Se grafica el pH en función de V_b (volumen de base añadido). Se localiza visualmente el volumen equivalente (V_e) o por estimación, como se describe en la Secc. 11-5. Se compara con los puntos finales teórico e indicado por la fenolftaleína.

CÁLCULOS (EL TRABAJO EMPIEZA)

1. Se traza una gráfica de Gran (gráfica de $V_b \cdot 10^{-pH}$ en función de V_b) utilizando los datos obtenidos entre $0.9V_e$ y V_e. Se traza una recta que pase por la porción lineal de la curva y se extrapola hasta el eje de las abscisas para hallar Ve. Se utiliza este valor de V_e en los cálculos que siguen, y se compara con el que se obtuvo con la fenolftaleína y con el que se estimó en la gráfica de pH en función de V_b.
2. Se calcula la pendiente de la gráfica de Gran y se utiliza la ecuación 11-51 para encontrar la K_a del ftalato ácido de potasio de la siguiente manera: La pendiente de la recta de gran es $-K_a\gamma_{HP^-}/\gamma_{P^{2-}}$. En esta ecuación, P^{2-} es el anión ftalato y HP^- es el ftalato monoácido. En vista de que la fuerza iónica cambia ligeramente a medida que avanza la titulación, también varían los coeficientes de actividad. Se calcula la fuerza iónica para $0.95V_e$ y se utiliza este valor "medio" de fuerza iónica para calcular los coeficientes de actividad.

EJEMPLO: Cálculo de Coeficientes de Actividad

Hallar γ_{HP^-} y $\gamma_{P^{2-}}$ a $0.95V_e$ para la titulación de 100.0 mL de ftalato ácido de potasio 0.020 0 M con NaOH 0.100 M.

El punto de equivalencia se sitúa en 20.0 mL, por lo que $0.95V_e$ = 19.0 mL. Las concentraciones de H^+ y OH^- son despreciables con respecto a las de K^+, Na^+, HP^- y P^{2-}, que son

$$[K^+] = \left(\frac{100}{119}\right)(0.020\,0) = 0.016\,8\ \text{M}$$

$$[Na^+] = \left(\frac{19}{119}\right)(0.100) = 0.016\,0\ \text{M}$$

$$[HP^-] = (0.050)\left(\frac{100}{119}\right)(0.020\,0) = 0.000\,84\ \text{M}$$

$$[P^{2-}] = (0.95)\left(\frac{100}{119}\right)(0.020\,0) = 0.016\,0\ \text{M}$$

La fuerza iónica es

$$\begin{aligned}\mu &= \tfrac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \\ &= \tfrac{1}{2}[(0.016\,8)\cdot 1^2 + (0.016\,0)\cdot 1^2 + (0.000\,84)\cdot 1^2 + (0.016\,0)\cdot 2^2] \\ &= 0.048\,8\ \text{M}\end{aligned}$$

Para estimar γ_{HP} y $\gamma_{P^{2-}}$ a $\mu = 0.048\,8$ M, se interpola con los datos de la Tabla 6-1. Al final de la tabla, se encuentra que el radio hidratado de P^{2-} –ftalato, $C_6H_4(COO)_2^{2-}$– es de 600 pm. No se encuentra el tamaño de HP^- en esta lista, pero se supone que también es de 600 pm. Un ion de carga ±2 y de tamaño igual a 600 pm tiene $\gamma = 0.485$ a $\mu = 0.05$ y $\gamma = 0.675$ a $\mu = 0.01$. Al interpolar entre estos dos valores, se estima $\gamma_{P^{2-}} = 0.49$ cuando $\mu = 0.048\,8$ M. De modo similar, se estima $\gamma_{HP} = 0.84$ para la misma fuerza iónica.

---

3. A partir de la pendiente medida de la gráfica de Gran, y de los valores de γ_{HP} y $\gamma_{P^{2-}}$ se calcula pK_a. Se elige entonces un punto experimental cerca de $\frac{1}{3}V_e$ y otro cerca de $\frac{2}{3}V_e$. Se utiliza la ecuación 10-57 para hallar pK_a con cada punto. (Es preciso calcular $[P^{2-}]$, $[HP^-]$, $\gamma_{P^{2-}}$ y γ_{HP} en cada punto.) Se compara el valor promedio de pK_a obtenido del experimento con pK_2 del ácido ftálico indicado en el Apéndice G.

25-8 TITULACIÓN CON EDTA DE Ca^{2+} Y Mg^{2+} EN AGUAS NATURALES

Los iones metálicos multivalentes más comunes en aguas naturales son Ca^{2+} y Mg^{2+}. En esta práctica se determina la concentración total de iones metálicos que pueden reaccionar con el EDTA, y se supone que es igual a la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+}. En un segundo experimento, se determina Ca^{2+} por separado precipitando $Mg(OH)_2$ con una base fuerte.

REACTIVOS

Tampón (pH 10): Se añaden 142 mL de NH_3 acuoso al 28% (p/p) a 17.5 g de NH_4Cl y se diluye a 250 mL con agua.

Indicador negro eriocromo T: Se disuelve 0.2 g del indicador sólido en 15 mL de trietanolamina más 5 mL de etanol absoluto.

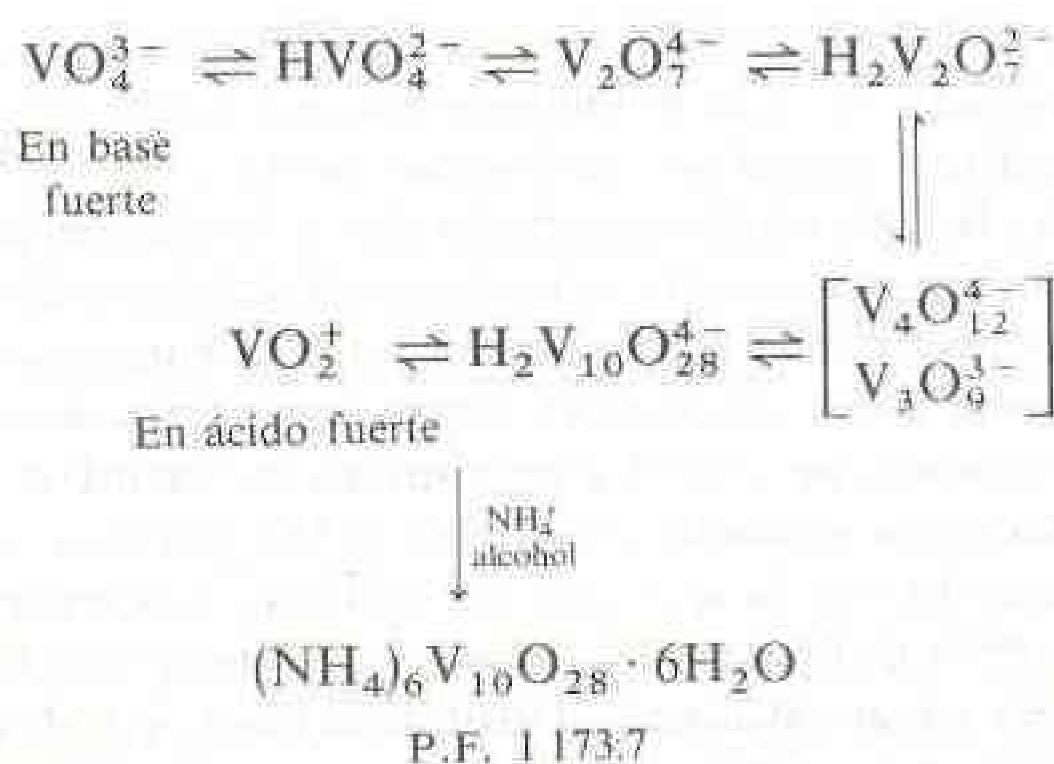
PROCEDIMIENTO

1. Se seca $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$ (P.F. 372.25) a 80°C durante 1 h y se dejan enfriar en un desecador. Se pesa con exactitud ~ 0.6 g y se disuelve calentando en 400 mL de agua en un matraz volumétrico de 500 mL. Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, se diluye hasta el enrase y se mezcla completamente.
2. Con una pipeta, se transfiere una muestra del problema a un matraz de 250 mL. En general, una muestra de 1.000 mL de agua de mar o de 50.00 mL de agua del grifo resulta adecuada. Si se utiliza 1.000 mL de agua de mar, se añaden 50 mL de agua destilada. A cada muestra se le agregan 3 mL de tampón de pH 10 y seis gotas del indicador negro de eriocromo T. Con una bureta de 50 mL, se titula con EDTA y se observa el cambio de color de rojo vino a azul. Puede ser necesario adquirir práctica para localizar el punto final varias veces mediante la adición de un poco de agua del grifo y titulando con más EDTA. Se conserva un poco de solución en el punto final como referencia de color para las titulaciones de otras muestras.
3. Se repite la titulación por triplicado para hallar un valor preciso de la concentración total de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Se titula un blanco con 50 mL de agua destilada, y se resta el valor del blanco a cada resultado.

4. Para la determinación de Ca^{2+}, se transfieren con una pipeta cuatro muestras a matraces limpios (se añaden 50 mL de agua destilada si se utiliza 1.000 mL de agua de mar). Se agregan 30 gotas de NaOH al 50% (p/p) a cada solución, y se agita por 2 min para precipitar $Mg(OH)_2$ (el cual puede ser imperceptible). Se añade ~0.1 g de azul de hidroxinaftol a cada matraz. (Este indicador se utiliza debido a que permanece azul a valores de pH mayores que el negro de eriocromo T.) Se titula rápidamente una muestra para localizar el punto final; si es necesario, se practica buscando este punto varias veces.
5. Se titulan las otras tres muestras cuidadosamente. Después de alcanzar el color azul del punto final, se deja reposar cada muestra 5 min con agitación ocasional, de manera que se redisuelva el $Ca(OH)_2$ que hubiera podido precipitarse. A continuación se vuelve a titular hasta el color azul del punto final. (Se repite este procedimiento si el color azul se vuelve de nuevo rojo durante el reposo.) Se titula un blanco con 50 mL de agua destilada.
6. Se calcula la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+}, así como las concentraciones individuales de cada ion. Se calcula la desviación estándar relativa de las titulaciones.

25-9 SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE DECAVANADATO DE AMONIO

En una solución de vanadio(V), el equilibrio de las especies es una función compleja tanto del pH como de la concentración.



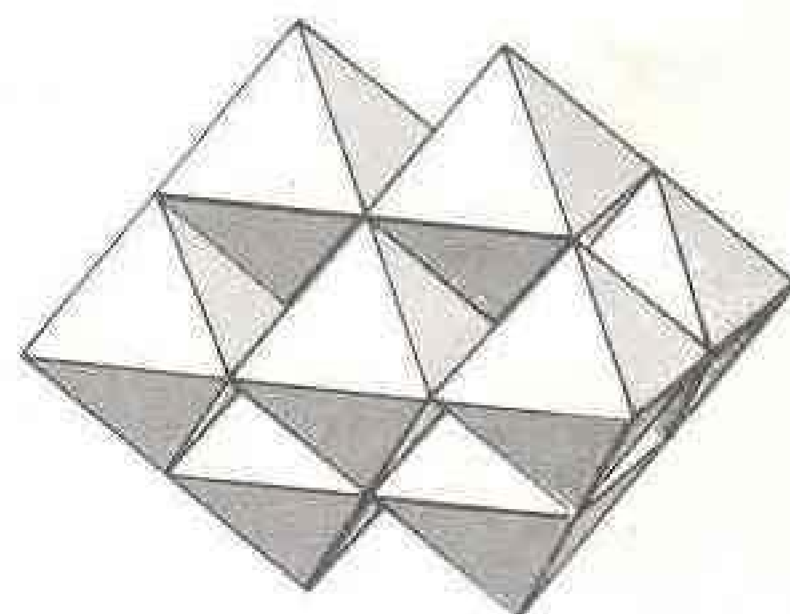
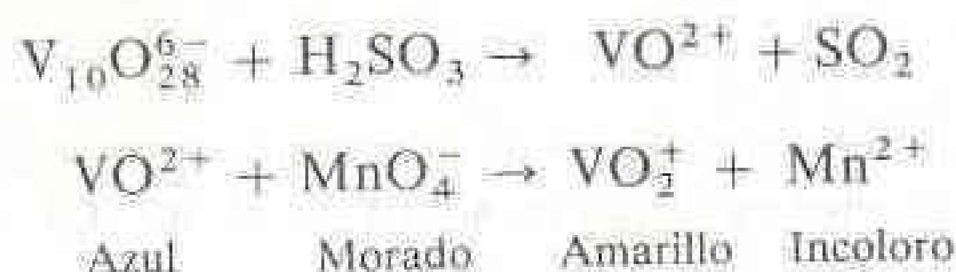


Figura 25-3
Estructura del anión $V_{10}O_{28}^{6-}$ que consiste en diez octaedros de VO_6 que comparten aristas entre sí.

El ion decavanadato ($V_{10}O_{28}^{6-}$), que se aislará en este experimento en la forma de sal de amonio, consiste en diez octaedros de VO_6 que comparten aristas entre sí (Fig. 25-3).

Después de preparar esta sal, se determinará el contenido de vanadio mediante una titulación redox y el de NH_4^+ por el método de Kjeldahl.† En la titulación redox, el V(V) se reduce primero a V(IV) con ácido sulfuroso y luego se titula con permanganato patrón (Lámina 9).



† G. G. Long, R. L. Stanfield y F. C. Hentz, Jr., *J. Chem. Ed.*, **56**, 195 (1979). Algunos experimentos relacionados que implican síntesis seguida de varias determinaciones son los de G. H. Searle, G. S. Bull y D. A. House, "Reinecke's Salt Revisited", *J. Chem. Ed.*, **66**, 605 (1989); y E.P. Dudek, "A Project Lab for an Advanced General Chemistry Course Featuring the Amino Acid Glycine", *J. Chem. Ed.*, **64**, 899 (1987).

Síntesis

PROCEDIMIENTO

1. Se calientan 3.0 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) en 100 mL de agua con agitación constante (sin alcanzar la ebullición) hasta que la mayor parte del sólido se haya disuelto. Se filtra la solución y se añaden con agitación 4 mL de ácido acético al 50% (vol/vol).
2. Se añaden con agitación 150 mL de etanol al 95% y se deja enfriar la solución en un refrigerador o en un baño de hielo.
3. Después de mantener una temperatura de 0 a 10°C durante 15 min, se filtra el producto anaranjado por vacío y se lava con dos porciones de 15 mL de etanol al 95% helado.
4. Se seca el producto al aire (protegiéndolo del polvo) durante dos días. El rendimiento típico es de 2.0 a 2.5 g.

Análisis de Vanadio con $KMnO_4$

Preparación y Estandarización de $KMnO_4$

Véase la Secc. 16-4.

PROCEDIMIENTO

1. Se prepara una solución de permanganato 0.02 M disolviendo 1.6 g de $KMnO_4$ en 500 mL de agua destilada. Se lleva a ebullición suave durante 1 h, se tapa y se deja que la solución se enfríe y repose por una noche. Se filtra con un embudo de filtración provisto de una placa de vidrio sinterizado fino y limpio. Se descartan los primeros 20 mL del filtrado. Se almacena la solución en un recipiente de vidrio limpio de color ámbar. No debe permitirse que la solución entre en contacto con el tapón.
2. Se seca el oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) a 105°C durante 1 h, se enfría en un desecador y se pesan tres muestras de ~ 0.25 g en matraces de 500 mL o vasos de precipitados de 400 mL. A cada una se añaden 250 mL de H_2SO_4 0.9 M recién hervido y enfriado a la temperatura ambiente. Se agita con una varilla de vidrio para disolver la muestra, y se agrega 90 a 95% de la cantidad teórica de la solución de $KMnO_4$ necesaria para la titulación. (Ésta puede calcularse a partir de la masa de $KMnO_4$ utilizada para preparar la solución de permanganato. La ecuación química de la reacción es la ecuación 9-1).
3. Se deja la solución a la temperatura ambiente hasta que se vuelva incolora. Entonces se calienta a una temperatura entre 55 y 60°C y se termina la titulación añadiendo $KMnO_4$ hasta que persista el primer color rosa pálido. En la vecindad del punto final se procede lentamente, dejando un intervalo de 30 s entre gotas hasta que desaparezca su color. Como blanco, se titulan 250 mL de H_2SO_4 0.9 M hasta tener el mismo color rosa pálido.

Análisis de Vanadio

PROCEDIMIENTO

1. Se pesan con exactitud dos muestras de 0.3 g de decavanadato de amonio en matraces de 250 mL y se disuelve cada una en 40 mL de H_2SO_4 1.5 M (calentando de ser necesario).
2. Trabajando en una campana o vitrina de extracción, se añaden 50 mL de agua y 1 g de $NaHSO_4$ a cada una, y se disuelve mediante agitación. Después de 5 min, la solución se hierve suavemente por 15 min para eliminar el exceso de SO_2.

‡ R. M. Fowler y H. A. Bright, *J. Res. National bureau of Standards,* **15**, 493 (1935).

3. La solución caliente se titula con $KMnO_4$ patrón 0.02 M colocado en una bureta de 50 mL. El punto final se alcanza cuando el color amarillo del VO_2^+ adquiere una tonalidad oscura (debido al exceso de MnO_4^-) que persiste durante 15 s.

Análisis de Ion Amonio

El ion amonio se determina mediante una modificación del método de Kjeldahl. En el matraz para destilación de la Fig. 25-2 se transfieren 0.6 g de decavanadato de amonio pesados con exactitud, y se añaden 200 mL de agua. Entonces se procede como se describe bajo el encabezado "Destilación" en la Secc. 25-6.

25-10 TITULACIÓN YODIMÉTRICA DE VITAMINA C†

El ácido ascórbico (vitamina C) es un agente reductor suave que reacciona rápidamente con el ion triyoduro (Reacción 16-70). En esta práctica se genera un exceso conocido de I_3^- por reacción de yodato con yoduro (Reacción 16-65), se deja que se efectúe la reacción con el ácido ascórbico, y luego el exceso de I_3^- se titula por retroceso con una solución de tiosulfato (Reacción 16-66 y Lámina 10).

Preparación y Estandarización de la Solución de Tiosulfato

PROCEDIMIENTO

1. El indicador de almidón se prepara haciendo un engrudo con 5 g de almidón soluble y 5 mg de HgI_2 en 50 mL de agua. El engrudo se vierte en 500 mL de agua hirviente y se mantiene en ebullición hasta que esté transparente.
2. Se prepara $Na_2S_2O_3$ 0.07 M‡ disolviendo ~ 8.7 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en 500 mL de agua recién hervida que contiene 0.05 g de Na_2CO_3. Se almacena esta solución en un recipiente color ámbar que se mantiene tapado herméticamente. Se prepara KIO_3 ~ 0.01 M pesando con exactitud ~ 1 g de reactivo sólido y disolviéndolo en un matraz volumétrico de 500 mL.
3. La solución de tiosulfato se estandariza como sigue: Con una pipeta se transfieren 50.00 mL de la solución de KIO_3 a un matraz. Se añaden 2 g de KI sólido y 10 mL de H_2SO_4 0.5 M. Se titula inmediatamente con tiosulfato hasta que la solución haya perdido gran parte de su color (amarillo pálido). Entonces se añaden 2 mL de engrudo de almidón como indicador y se termina la titulación. Se repite la titulación con dos volúmenes extra de 50.00 mL de solución de KIO_3.

Determinación de Vitamina C

Puede utilizarse una presentación comercial de vitamina C que contenga 100 mg por tableta. La siguiente determinación se realiza por triplicado, y se calculan la media y la desviación estándar relativa de la cantidad de vitamina C por tableta.

† D. N. Bailey, *J. Chem. Ed.*, **51**, 488 (1974). Algunos experimentos relacionados que implican titulaciones redox son los de S. Kaufman y H. DeVoe, "Iron Analysis by Redox Titration", *J. Chem. Ed.*, **65**, 183 (1988); y W. B. Guenther, "Supertitrations: High Precision Methods", *J. Chem. Ed.*, **65**, 1097 (1988). Este último trata sobre una titulación de masa extremadamente precisa que hace hincapié en una técnica de laboratorio cuidadosa.

‡ Una alternativa a la estandarización de la solución de $Na_2S_2O_3$ es el empleo de patrón primario de $Na_2S_2O_3$ anhidro, como se describe en la página 405.

PROCEDIMIENTO

1. Se disuelven dos tabletas en 60 mL de H_2SO_4 0.3 M, utilizando una varilla de vidrio para pulverizar el sólido. (Parte del sólido aglutinante no se disuelve.)
2. Se añaden 2 g de KI sólido y 50.00 mL de KIO_3 patrón. Entonces se titula con tiosulfato patrón como se describió antes. Justo antes de alcanzar el punto final, se agregan 2 mL de indicador de almidón.

25-11 PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN YODOMÉTRICA DE UN SUPERCONDUCTOR DE ALTA TEMPERATURA†

En este experimento se determina el contenido de oxígeno de un superconductor de alta temperatura, óxido de cobre-bario-itrio ($YBa_2Cu_3O_x$). Este material es un ejemplo de *sólido no estequiométrico*, en el cual el valor de x es variable pero cercano a 7. En la fórmula $YBa_2Cu_3O_7$, parte del cobre se encuentra en el inusual estado de oxidación alto Cu^{3+}. Las ecuaciones 1 a 4 del Recuadro 16-1 indican cómo es que Cu^{2+} y Cu^{3+} oxidan el yoduro a yodo, y de este modo cómo se relaciona el valor de x de la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ con la cantidad de yodo oxidada en dos procedimientos separados. El superconductor puede comprarse o sintetizarse si se dispone de un horno.

Preparación de $YBa_2Cu_3O_x$

PROCEDIMIENTO

1. Se colocan en un mortero 0.750 g de Y_2O_3, 2.622 g de $BaCO_3$ y 1.581 g de CuO (relación atómica Y:Ba:Cu = 1:2:3). Se muele cuidadosamente la mezcla con un pistilo durante 20 min y se transfiere el polvo a un crisol de porcelana o una navecilla. Se calienta en el aire en un horno a 920 o 930°C durante 12 h o más. Se apaga el horno y, *todavía dentro de él*, se permite que la mezcla se enfríe lentamente. Este paso de enfriamiento lento es crucial para lograr un contenido de oxígeno en el intervalo de $x = 6.5$ a 7 en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$. El crisol puede extraerse cuando la temperatura es menor de 100°C.
2. La masa sólida negra se desprende con cuidado del crisol y se pulveriza finamente con mortero y pistilo. En este momento ya puede emplearse para el experimento, pero se obtiene un material de mejor calidad si el polvo se calienta de nuevo a una temperatura entre 920 y 930°C y se enfría lentamente como en el paso 1. Si el polvo del paso 1 es verde en lugar de negro, se eleva 20°C la temperatura del horno y se repite el paso 1. El producto final debe ser negro; en caso contrario no se tiene el compuesto correcto.

Análisis Yodométrico

PROCEDIMIENTO

1. *Indicador de tiosulfato de sodio y almidón*. Se prepara una solución de $Na_2S_2O_3$ 0.03 M como se describe en el Experimento 25-10, empleando 3.7 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en lugar de 8.7 g. La solución indicadora de almidón es la misma que en el Experimento 25-10.

† D. C. Harris, M. E. Hills y T. A. Hewston, *J. Chem. Ed.*, **64**, 847 (1987). Un procedimiento más sensible y elegante para el análisis yodométrico de superconductores es el descrito por E. H. Appelman, L. R. Morss, A. M. Kini, U. Geiser, A. Umezawa, G. W. Crabtree y K. D. Carlson, *Inorg. Chem.*, **26**, 3237 (1987). El procedimiento de Appelman et al. es ligeramente más difícil que el Experimento 25-11.

2. *Cu^{2+} patrón.* Se pesan con exactitud 0.5 a 0.6 g de alambre de Cu calidad reactivo en un matraz volumétrico de 100 mL. En una campana de extracción, se agregan 6 mL de agua destilada y 3 mL de ácido nítrico al 70%, y se hierve suavemente en una plancha de calentamiento hasta que se ha disuelto el sólido. Se añaden 10 mL de agua destilada y se vuelve a hervir con suavidad. Después se agregan 1.0 g de urea y 0.5 g de ácido sulfámico, y se hierve durante 1 min para destruir HNO_2 y óxidos de nitrógeno, que podrían interferir en la titulación yodométrica. Se enfría a temperatura ambiente y se diluye hasta la marca con HCl 0.1 M.

3. *Estandarización de $Na_2S_2O_3$ con Cu^{2+}.* La titulación debe efectuarse con la mayor celeridad posible bajo un flujo rápido de N_2, debido a que el I^- es oxidado a I_2 en solución ácida por el oxígeno atmosférico. Se utiliza un vaso de precipitados largo de 180 mL (o uno normal de 150 mL) con un tapón de corcho de ajuste holgado con dos orificios. Por uno de los orificios entra el gas inerte; el otro orificio es para la bureta. Se transfieren con una pipeta 10.00 mL de solución patrón de Cu^{2+} y se aplica un chorro de N_2. Se retira el tapón sólo el tiempo suficiente para vertir 10 mL de agua destilada con 1.0 a 1.5 g de KI (recién disuelto) y se inicia la agitación magnética. Además del yodo, de color oscuro, en la solución estará presente CuI sólido suspendido. Se titula con solución de $Na_2S_2O_3$ a partir de una bureta de 50 mL, para lo cual se agregan dos gotas de solución de almidón justo antes de que desaparezca la última traza de color del I_2. Si el almidón se agrega demasiado pronto, puede fijarse a él I_2 de manera irreversible, y el punto final será más difícil de detectar. Se repite esta estandarización dos veces y se utiliza la molaridad de $Na_2S_2O_3$ promedio de las tres determinaciones.

4. *Práctica A con superconductor.* Una mezcla de 150 a 200 mg de $YBa_2Cu_3O_x$ en polvo pesada con exactitud se disuelve en 10 mL de $HClO_4$ 1.0 M en un vaso de titulación dentro de una vitrina de extracción.[1] Se hierve suavemente por 10 min, de modo que la Reacción 1 del recuadro 16-1 sea completa. Se enfría hasta temperatura ambiente, se tapa con el montaje de bureta-tapón de dos orificios, y se inicia el flujo de N_2. Se disuelven 1.0 a 1.5 g de KI en 10 mL de $HClO_4$ 1.0 M y de inmediato se agrega la solusolución al vaso. Se titula con rapidez aplicando agitación magnética como se describe en el paso 3. Se repite el procedimiento dos veces.

5. *Práctica B con superconductor.* Una mezcla de 150 a 200 mg de $YBa_2Cu_3O_x$ en polvo pesada con exactitud se coloca en el vaso de titulación y se inicia el flujo de N_2. Se disuelven 1.0 a 1.5 g de KI en 10 mL de $HClO_4$ 1.0 M y se inmediato se agrega la solución al vaso de titulación. Se aplica agitación magnética durante 1 min, de modo que ocurran las reacciones 3 y 4 del Recuadro 16-1. Se añaden 10 mL de agua y se completa la titulación con rapidez. Se repite dos veces el procedimiento.

CÁLCULOS

1. Se supone que en la práctica A se analiza la masa m_A y que se requiere el volumen V_A de tiosulfato estándar para la titulación. Sean m_B y V_B las cantidades correspondientes en la práctica B. Sea asimismo $2 + p$ el estado de oxidación promedio del Cu en el superconductor. Demostrar que p está dada por

$$p = \frac{(V_B/m_B) - (V_A/m_A)}{V_A/m_A} \qquad (25\text{-}1)$$

y que, en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$, x se relaciona con p como sigue:

$$x = \frac{7}{2} + \frac{3}{2}(2 + p) \qquad (25\text{-}2)$$

---

[1] Se recomienda el ácido perclórico debido a que no reacciona con el superconductor, el cual podría oxidar el HCl a Cl_2. Quien esto escribe ha utilizado HCl en vez de $HClO_4$, sin que ocurra interferencia apreciable en el análisis. Las soluciones de $HClO_4$ no deben hervirse a sequedad, debido al peligro de explosión.

Por ejemplo, si el superconductor contiene un Cu^{3+} y dos Cu^{2+}, el estado de oxidación promedio del cobre es 7/3 y el valor de p es ⅓. Haciendo $p = ⅓$ en la ecuación 25-2, se obtiene $x = 7$. La ecuación 25-1 no depende de que la estequiometría del metal sea exactamente Y:Ba:Cu = 1:2:3, sino de que la ecuación 25-2 no requiere esta estequiometría exacta.

2. Se utiliza el promedio de los resultados de las prácticas A y B para calcular los valores de p y x en las ecuaciones 25-1 y 25-2.
3. Se supone que la incertidumbre en la masa del superconductor analizado es de 1 en el último lugar decimal. Se calculan las desviaciones estándares para los pasos 3, 4 y 5 del análisis yodométrico. Utilizando estas desviaciones estándares como incertidumbres en el volumen, se calculan las incertidumbres en los valores de p y x en las ecuaciones 25-1 y 25-2.

25-12 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE HALUROS CON Ag^+

Las mezclas de haluros pueden titularse con una solución de $AgNO_3$, como se describe en la Secc. 9-6. En esta práctica se utiliza el equipo de la Fig. 9-8 para vigilar la actividad de Ag^+ durante la titulación. La teoría de las mediciones potenciométricas se describe en la Secc. 15-2.

A cada estudiante se le entrega un recipiente que contiene 0.22 a 0.44 g de KCl más 0.50 a 1.00 g de KI (ambos pesados con exactitud). El objetivo es determinar la cantidad de cada sal en la mezcla. En el laboratorio debe estar disponible una solución tampón de bisulfato 0.4 M (pH 2). Ésta se prepara titulando H_2SO_4 1 M con NaOH 1 M hasta tener un pH cercano a 2.0.

PROCEDIMIENTO

1. Se vierte cuidadosamente la muestra problema en un vaso de precipitados de 50 o 100 mL. Se disuelve el sólido con ~ 20 mL de agua, y se transfiere a un matraz volumétrico de 100 mL. El recipiente de la muestra y el vaso de precipitados se enjuagan varias veces con pequeñas porciones de H_2O, y los lavados se transfieren al matraz. Se diluye hasta el enrase y se mezcla completamente.
2. Se seca 1.2 g de $AgNO_3$ a 105°C durante 1 h y se deja enfriar en un desecador durante 30 min con mínima exposición a la luz. Es normal una ligera modificación del color (y en este experimento se puede tolerar), pero debe minimizarse. Se pesa con exactitud 1.2 g y se disuelve en un matraz volumétrico de 100 mL.
3. Se monta el equipo de la Fig. 9-8. El electrodo de Ag es simplemente un alambre de plata de 3 cm de longitud conectado a un alambre de cobre. (Es posible construir electrodos más elaborados introduciendo la conexión en un tubo de vidrio sellado con resina epóxica en su extremo. Sólo la parte de plata debe salir de la resina.) Al alambre de cobre se adapta una clavija que corresponda a la entrada para el electrodo de referencia de un medidor de pH. En esta titulación, el electrodo de referencia es un electrodo de vidrio conectado a su entrada habitual en el medidor. Si se emplea un electrodo combinado para pH, la clavija de referencia no debe utilizarse. El electrodo de plata debe fijarse con cinta adhesiva en el interior de un vaso de precipitados de 100 mL, de manera que la unión Ag/Cu permanezca seca durante toda la titulación. La barra magnética no debe golpear ninguno de los electrodos.
4. Con una pipeta se transfieren 25.00 mL al vaso de precipitados, se agregan 3 mL de tampón de bisulfato y se inicia la agitación con la barra magnética. Se registra la lectura del nivel inicial de $AgNO_3$ en una bureta de 50 mL, y se añade ~ 1 mL del reactivo titulante al vaso de precipitados. El medidor de pH se conecta para efectuar lecturas en la escala de los milivolts y se registra el volumen y el potencial. Es conveniente (pero no indispensable) efectuar un ajuste del medidor para que la lectura inicial sea de + 800 mV.

5. Se titula la solución con adiciones de alícuotas de ~ 1 mL hasta haber agregado 50 mL de reactivo titulante o hasta que sea posible observar con claridad dos puntos finales potenciométricos. No se requiere esperar más de 15 a 30 s para cada punto. Se registran el volumen y el potencial en cada punto. Se grafica el potencial en función del volumen agregado para localizar aproximadamente la posición (±1 mL) de los dos puntos finales.
6. Se vuelve a colocar el selector de función del medidor en la posición de reposo (*standby*), se retira el vaso de precipitados, se enjuagan bien los electrodos con agua y se secan con papel absorbente.[†] El vaso de precipitados se lava y se realiza de nuevo el montaje del equipo. (No es necesario que el vaso esté seco.)
7. Ahora se efectúa una titulación exacta, en la que se hacen adiciones gota a gota en la vecindad de los puntos de equivalencia (y a intervalos de 1 mL en otras regiones). No se requiere esperar más de 30 s por punto para alcanzar el equilibrio.
8. Se grafica el potencial en función del volumen agregado y se localizan los puntos finales como en la Fig. 9-7. El punto final de la reacción de I^- se toma en la intersección de las dos líneas punteadas en el fragmento de curva insertado en la Fig. 9-7. El punto final de la reacción de Cl^- es el punto de inflexión en el segundo cambio brusco de pendiente. Se calculan las masas, expresadas en mg de KI y de KCl en la muestra problema sólida.

25-13 DETERMINACIÓN ELECTROGRAVIMÉTRICA DE COBRE

La mayoría de los compuestos que contienen cobre pueden electrolizarse en soluciones ácidas, y depositan cuantitativamente Cu en el cátodo. En las Seccs. 17-1 a 17-3 se considera la teoría de esta técnica.

Los estudiantes pueden analizar un compuesto preparado por ellos (como acetilsalicilato de cobre[‡]), o bien se les puede entregar muestras problemas preparadas a partir de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ o de Cu metálico. En este último caso, el metal se disuelve en HNO_3 8 M, se hierve para eliminar HNO_2, se neutraliza con amoniaco y la solución se acidifica *ligeramente* con H_2SO_4 diluido. Las muestras no deben contener cloruro ni ácido nitroso.[§] Pueden obtenerse de la compañía Thorn Smith muestras problemas de óxidos de cobre (solubles en ácido).

Es posible utilizar un equipo comercial como el de la Fig. 17-7. O bien se puede montar cualquier fuente de corriente directa de 6 a 12 V, como se ilustra en la Fig. 17-6. Un vaso de precipitados largo de 150 mL puede emplearse como recipiente de reacción.

PROCEDIMIENTO

1. La malla de platino se manipula con papel suave; sólo puede tocarse con los dedos el vástago grueso, no la tela de alambre. El electrodo se sumerge en HNO_3 8 M caliente para disolver cualquier depósito anterior, se enjuaga con agua y alcohol, se seca a 110°C durante 5 min, se deja enfriar otros 5 min y se pesa con exactitud. Si el electrodo

[†] Los haluros de plata que se adhieren a la superficie del electrodo de vidrio pueden eliminarse sumergiendo éste en una solución de tiosulfato de sodio. En esta práctica, dicha limpieza profunda no es necesaria entre los pasos 6 y 7. Los haluros de plata presentes en el vaso de titulación pueden recuperarse y convertirse de nuevo en $AgNO_3$ puro por el procedimiento de E. Thall, *J. Chem. Ed.*, **58**, 561 (1981).

[‡] E. Dudek, *J. Chem. Ed.*, **54**, 329 (1977).

[§] J. F. Owen, C. S. Patterson y G. S. Rice, *Anal. Chem.*, **55**, 990 (1983), describen procedimientos simples para eliminar el cloruro de muestras de Cu, Ni y Co antes del análisis electrogravimétrico.

tiene grasa, es posible calentarlo al rojo con un mechero después del tratamiento anterior.[¶]

2. La muestra debe contener 0.2 a 0.3 g de Cu en 100 mL. Se añaden 3 mL de H_2SO_4 al 98% (p/p) y 2 mL de HNO_3 8 M recién hervido. El cátodo se coloca de manera que los 5 mm de su parte superior estén fuera del líquido después de conectar la agitación magnética. La intensidad de la corriente se ajusta a 2 A, lo que requiere una diferencia de potencial de 3 o 4 V. Cuando el color azul del Cu(II) ha desaparecido, se añade un poco de agua destilada, de manera que una nueva superficie de platino esté expuesta a la solución. Si no se observa un nuevo depósito de Cu en la superficie recién expuesta durante unos 15 min con una corriente de 0.5 A, la electrólisis ha terminado. Si se observa la formación de un depósito, se continúa la electrólisis y se efectúa otra prueba para verificar la cuantitividad de la reacción.
3. *Sin* desconectar la fuente eléctrica, se baja el vaso de precipitados mientras se lava el electrodo con un chorro de un frasco lavador. Finalmente, puede desconectarse la fuente. (Si la corriente se desconectara antes de retirar el cátodo de la solución, enguagándolo simultáneamente para eliminar el ácido, algo del Cu podría redisolverse.) El cátodo se lava cuidadosamente con agua y alcohol, se seca a 110°C durante 3 min, se enfría en un desecador durante 5 min y se pesa.

25-14 DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO[†]

En esta práctica se determina la constante global de formación y la estequiometría de la reacción de oxalato con Pb^{2+}:

$$Pb^{2+} + pC_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pb(C_2O_4)_p^{2-2p}$$

$$\beta_p = \frac{[Pb(C_2O_4)_p^{2-2p}]}{[Pb^{2+}][C_2O_4^{2-}]^p}$$

donde p es un coeficiente estequiométrico. Esto se hará midiendo el potencial de media onda polarográfica de soluciones que contienen Pb^{2+} y cantidades variables de oxalato. Conforme a la ecuación 18-21, el cambio del potencial de media

[¶] Algunos metales, como Zn, Ga y Bi, forman aleaciones con Pt y no deben depositarse directamente sobre la superfice de Pt. El electrodo debe recubrirse primero con Cu, secarse y luego utilizarse. O bien puede emplearse Ag en lugar de Pt para depositar estos metales. Los ánodos de platino son atacados por el Cl_2 formado durante la electrólisis de soluciones de Cl^-. Para evitar esto, pueden usarse 1 a 3 g de sal de hidrazinio (por cada 100 mL de solución) como *despolarizador anódico*, puesto que la hidrazina se oxida más fácilmente que el Cl^-: $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$.

[†] W. C. Hoyle y T. M. Thorpe, *J. Chem. Ed.*, **55**, A229 (1978). Pueden verse experimentos electroquímicos relacionados en D. Martin y F. Mendicuti, "Polarographic Determination of Composition and Thermodynamic Stability Constant of a Complex Metal Ion", *J. Chem. Ed.*, **65**, 916 (1988); J. G. Ibáñez, I. González y M. A. Cárdenas, "The Effect of Complex Formation upon the Redox Potentials of Metallic Ions", *J. Chem. Ed.*, **65**, 173 (1988); T. J. Farrell, R. J. Laub y E. P. Wadsworth, Jr., "Anodic Polarography of Cyanide in Foodstuffs", *J. Chem. Ed.*, **64**, 635 (1987); E. Briullas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez y J. Doménech, "A Cyclic Voltammetry Experiment Using a Mercury Electrode", *J. Chem. Ed.*, **64**, 189 (1987); L. Piszczek, A. Ignatowicz y K. Kielbasa, "Application of Cyclic Voltammetry for Stoichiometry Determination of Ni(II), Co(II) y Cd(II) Complex Compounds with Polyaminopolycarboxylic Acids", *J. Chem. Ed.*, **65**, 171 (1988); R. S. Pomeroy, M. B. Denton y N. R. Armstrong, "Voltammetry at the Thin-Film Mercury Electrode", *J. Chem. Ed.*, **66**, 877 (1989); W. H. Chan, M. S. Wong y C. W. Yip, "Ion-Selective Electrode in Organic Analysis: A Salicylate Electrode", *J. Chem. Ed.*, **63**, 915 (1986).

onda, $\Delta E_{1/2}$ [= $E_{1/2}$ (observado) − $E_{1/2}$(de Pb^{2+} en ausencia de oxalato)], debe obedecer la ecuación

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln \beta_p - \frac{pRT}{nF} \ln [C_2O_4^{2-}] \qquad (25\text{-}3)$$

En esta expresión, el término 0.059 16 log x de la ecuación 18-21 se convirtió en (RT/F) ln x de la ecuación 25-3. R es la constante universal de los gases, F es la constante de Faraday y T es la temperatura en kelvins. Es necesario medir la temperatura del laboratorio en el momento del experimento o utilizar una celda controlada por termostato.

PROCEDIMIENTO

1. Con una pipeta se transfiere 1.00 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0.020 M a cada uno de cinco matraces volumétricos de 50 mL designados A a E, y se añade una gota de tritón X-100 al 1% a cada uno. Entonces se añaden las siguientes soluciones y se diluye hasta el enrase con agua. El KNO_3 puede agregarse cuidadosamente con una probeta graduada. El oxalato debe añadirse con una pipeta.

   A. No se añade nada. Se diluye hasta el enrase con KNO_3 1.20 M.
   B. Se añaden 5.00 mL de $K_2C_2O_4$ 1.00 M y 37.5 mL de KNO_3 1.20 M.
   C. Se añaden 10.00 mL de $K_2C_2O_4$ 1.00 M y 25.0 mL de KNO_3 1.20 M.
   D. Se añaden 15.00 mL de $K_2C_2O_4$ 1.00 M y 12.5 mL de KNO_3 1.20 M.
   E. Se añaden 20.00 mL de $K_2C_2O_4$ 1.00 M.

2. Cada solución se transfiere a una celda polarográfica, se elimina el oxígeno durante 10 min y se registra el polarograma entre −0.20 y −0.95 V (con respecto al E.C.S.). La corriente residual se determina con los mismos ajustes y una solución que sólo contenga KNO_3 1.20 M (más una gota de tritón X-100 al 1%). Cada polarograma se registra utilizando una escala suficientemente grande para permitir mediciones exactas. (Se emplea velocidad de barrido de 0.05 V/min y velocidad del papel de 2.5 cm/min, con intervalo de goteo de 4 s.)

3. Para cada polarograma, se grafica E en función de $\log[I/(I_d - I)]$, utilizando seis a ocho puntos para cada gráfica. Según la ecuación 18-11, $E = E_{1/2}$ cuando $\log[I/(I_d - I)] = 0$. Se aprovecha esta característica para localizar $E_{1/2}$ en cada gráfica. Cuando se miden las corrientes de los polarogramas, se resta la corriente residual para cada valor de potencial. En la onda polarográfica, la corriente se mide en la cresta de las oscilaciones, lo cual corresponde al tamaño máximo de las gotas de mercurio. La corriente residual se mide de la siguiente manera: El máximo electrocapilar es el potencial al que la corriente residual no presenta oscilaciones. Si el potencial es más *positivo* que el máximo electrocapilar, se utiliza la cresta superior de las oscilaciones, lo que corresponde al tamaño máximo de las gotas de mercurio. Si el potencial es más *negativo* que el máximo electrocapilar, se utiliza la cresta inferior de las oscilaciones, lo que también corresponde al tamaño máximo de las gotas de mercurio.

4. Se grafica $\Delta E_{1/2}$ en función de ln $[C_2O_4^{2-}]$. Se utiliza la ecuación 25-3 para hallar p, el coeficiente estequiométrico, a partir de la pendiente de la gráfica. A continuaciuón se emplea la ordenada al origen para hallar el valor de β_p. Un ejercicio que vale la pena efectuar consiste en usar el método de mínimos cuadrados (Secc. 4-4) para encontrar las desviaciones estándares de la pendiente y de la ordenada al origen. A partir de las desviaciones estándares se hallan las incertidumbres en p y β_p, y se expresa cada una de ellas con el número correcto de cifras significativas.

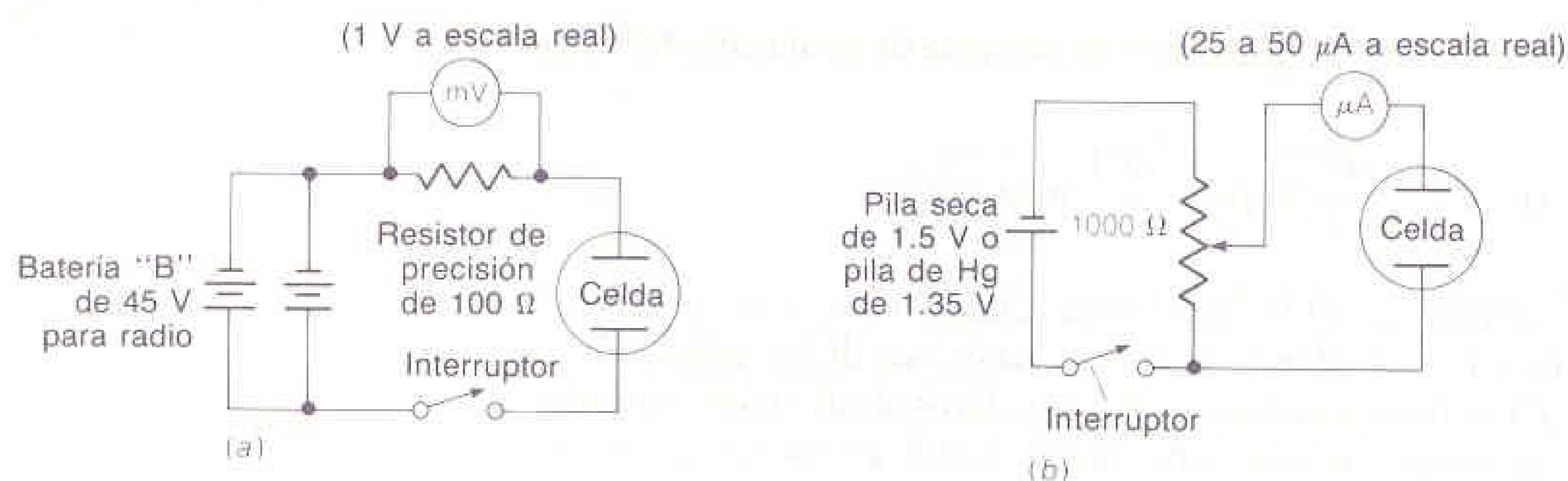


Figura 25-4
Circuitos simples para titulaciones coulombimétricas. (a). Circuito generador. (b) Circuito detector.

25-15 TITULACIÓN COULOMBIMÉTRICA DE CICLOHEXENO CON BROMO[†]

Esta práctica se describe en la Secc. 17-4, y el equipo se presenta en la Fig. 17-12. Puede utilizarse un coulombímetro ordinario, aunque en este caso se emplearon los circuitos de construcción casera de la Fig. 25-4. Se arranca manualmente un cronómetro cuando el interruptor del circuito del generador se cierra. También puede usarse un conmutador bipolar de dos vías para arrancar simultáneamente el circuito del generador y un cronómetro electrónico.

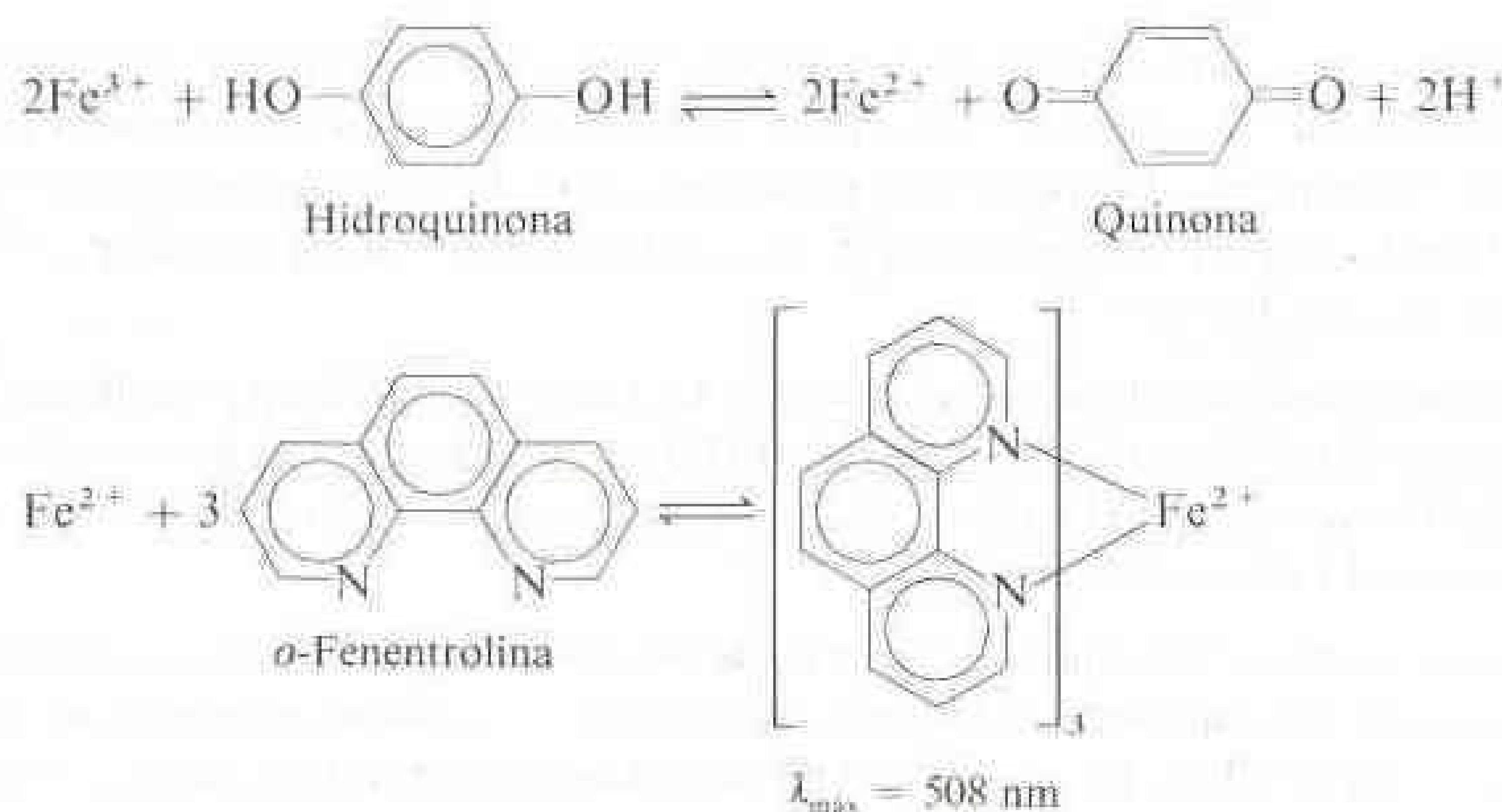
PROCEDIMIENTO

1. El electrólito es una mezcla 60:26:14 (vol/vol/vol) de ácido acético, metanol y agua. La solución contiene KBr 0.15 M y 0.1 g de acetato mercúrico por cada 100 mL. (Este último cataliza la reacción entre Br_2 y el ciclohexeno.) Los electrodos deben estar sumergidos en el electrólito. Se inicia con una agitación enérgica (sin provocar salpicaduras) y se ajusta la diferencia de potencial del circuito indicador en 0.25 V.
2. Con el circuito generador, se genera Br_2 hasta que la corriente del detector sea de 20.0 μA. (La corriente del generador es de 5 a 10 mA.)
3. Con una pipeta se transfieren de 2 a 5 mL de solucción problema (que contiene entre 1 y 5 mg de ciclohexeno en metanol) a un matraz, y el cronómetro se ajusta a cero. La corriente del circuito de detección debe disminuir hasta acercarse a cero, debido a que el ciclohexeno consume el Br_2.
4. Se conecta el circuito del generador y simultáneamente se empieza a contar el tiempo. Mientras se efectúa la reacción, se mide la diferencia de potencial entre los bornes del resistor de precisión (100.0 ±0.1 Ω) para encontrar el valor exacto de la corriente que circula en la celda ($I = E/R$). La electrólisis prosigue hasta que la corriente del circuito detector aumente a 20.0 μA. Entonces se detienen el coulombímetro y el reloj y se registra el tiempo.
5. El procedimiento se repite dos veces y se encuentra la molaridad promedio (y la desviación estándar relativa) para el ciclohexeno.
6. Al terminar la práctica, es preciso asegurarse de que todos los interruptores estén apagados. Los electrodos del circuito generador deben sumergirse en HNO_3 8 M para disolver el Hg que se deposita durante la electrólisis.

[†] D. H. Evans, *J. Chem. Ed.*, **45**, 88 (1968). Un experimento similar en el que se analiza vitamina C es el descrito por D. G. Marsh, D. L. Jacobs y H. Veening, *J. Chem. Ed.*, **50**, 626 (1973). Algunos circuitos caseros para coulombimetría a corriente constante y potencial controlado se describen en E. Grimsrud y J. Amend, *J. Chem. Ed.*, **56**, 131 (1979).

25-16 DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE HIERRO EN COMPLEMENTOS VITAMÍNICOS†

En esta práctica, el hierro de una tableta de complemento vitamínico se disuelve en ácido, se reduce a Fe(II) con hidroquinona y se compleja con *o*-fenantrolina para formar un complejo de color rojo intenso (Lámina 19).



$\lambda_{máx} = 508$ nm

REACTIVOS

Hidroquinona: Solución acuosa recién preparada que contiene 10 g/L. Se almacena en un recipiente de color ámbar.
Citrato trisódico: 25 g/L en agua.
o-Fenantrolina: Se disuelven 2.5 g en 100 mL de etanol y se agregan 900 mL de agua. Se conserva en un recipiente de color ámbar.
Patrón de Fe (0.04 mg de Fe/mL): Se prepara disolviendo en agua 0.281 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ calidad reactivo analítico en un matraz volumétrico de 1 L que contiene 1 mL de H_2SO_4 al 98% (p/p).

PROCEDIMIENTO

1. En un matraz de 125 mL o en un vaso de precipitados de 100 mL se coloca una tableta de complemento vitamínico que contiene hierro y se lleva a ebullición durante 15 min con 25 mL de HCl 6 M. La solución se filtra directamente en un matraz volumétrico de 100 mL. El vaso de precipitados y el filtro se lavan varias veces con pequeñas porciones de agua para asegurar una transferencia cuantitativa. Se deja enfriar la solución, se diluye hasta el enrase y se mezcla completamente. Se diluyen 5.00 mL de la solución a 100.0 mL en un matraz volumétrico limpio. Si el empaque indica que la tableta contiene < 15 mg de Fe, se utilizan 10.00 mL en lugar de 5.00 mL.
2. Con una pipeta se transfieren 10.00 mL de solución patrón de Fe a un vaso de precipitados y se mide el pH (con papel pH o con un electrodo de vidrio). Se añade citrato

---

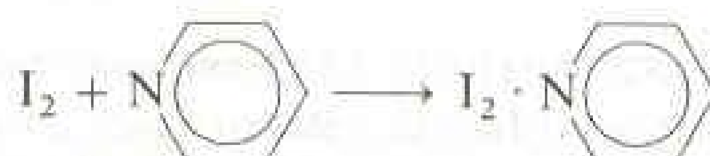
† R. C. Atkins, *J. Chem. Ed.*, **52**, 550 (1975). Otros experimentos con espectrofotometría son los de M.A. Grompone, "Determination of Iron in a Bar of Soap", *J. Chem. Ed.*, **64**, 1057 (1987); K. W. Street, "Method Development for Analysis of Aspirin Tablets", *J. Chem. Ed.*, **65**, 915 (1988); T. Matsuo, A. Muromatsu, K. Katayama y M. Mori, "Construction of A Photoelectric Colorimeter and Application to Students' Experiments", *J. Chem. Ed.*, **66**, 329. 848 (1989); M. A. Williamson, "Determination of Copper by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry", *J. Chem. Ed.*, **66**, 261 (1989); A. Ríos, M. D. L. de Castro y M. Valcárcel, "Determination of Reaction Stoichiometries by Flow Injection Analysis", *J. Chem. Ed.*, **63**, 552 (1986); C. L. Stults, A. P. Wade y S. R. Crouch, "Investigation of Temperature Effects on Dispersion in a Flow Injection Analyzer", *J. Chem. Ed.*, **65**, 645 (1988).

de sodio gota a gota hasta que se alcance un pH ~3.5. Se cuentan las gotas requeridas (se necesitan unas 30 gotas).

3. Con una pipeta se transfieren 10.00 mL de una nueva alícuota de solución patrón de Fe a un matraz volumétrico de 100 mL, y se añade el mismo número de gotas de la solución de citrato que el requerido en el paso 2. Se agregan 2.00 mL de la solución de hidroquinona y 3.00 mL de la de *o*-fenantrolina; se diluye con agua hasta el enrase y se mezcla completamente.
4. Se preparan otras tres soluciones con 5.00, 2.00 y 1.00 mL de solución patrón de Fe y se prepara un blanco sin Fe. Se utiliza la solución de citrato en la misma proporción que el volumen de solución de Fe. (Si se necesitan 30 gotas de la solución de citrato para 10 mL de la de Fe, entonces 5 mL de la solución de Fe requieren 15 gotas de la solución de citrato.)
5. Se determina cuántas gotas de la solución de citrato se requieren para llevar 10.00 mL de la solución de la tableta de hierro a pH 3.5. Se necesitarán aproximadamente 3.5 a 7 mL de citrato, dependiendo de que se hayan diluido 5 o 10 mL de solución problema en la segunda parte del paso 1.
6. Con una pipeta se transfieren 10.00 mL de la solución que contiene la tableta disuelta a un matraz volumétrico de 100 mL. Se añade la cantidad necesaria de la solución de citrato, 2.00 mL de la solución de hidroquinona y 3.00 mL de la de *o*-fenantrolina; se diluye hasta el enrase y se mezcla completamente.
7. Se deja que las soluciones reposen por lo menos durante 10 min. Entonces se mide la absorbancia de cada solución a 508 nm. (Puesto que el color es estable, todas las soluciones pueden prepararse y las absorbancias medirse al mismo tiempo.) Se utiliza agua destilada en la celda de referencia, y se resta la absorbancia del blanco a la de los patrones de Fe.
8. Se grafica la absorbancia de cada solución contra la cantidad de Fe (expresada en microgramos) en los patrones. Si se desea, se calculan la pendiente y la ordenada al origen (y la desviación estándar) por el método de mínimos cuadrados, como se indica en la Secc. 4-4. Se calcula la molaridad de Fe(*o*-fenantrolina)$_3^{2+}$ en cada solución así como la absortividad molar promedio (ε de la expresión para la ley de Beer) a partir de los cuatro valores de absorbancia. (Recuérdese que todo el hierro se ha convertido en el complejo con la fenantrolina.) Si se utiliza un Spectronic 20 para medir la absorbancia, supóngase que la longitud del trayecto óptico es de 1.1 cm para este cálculo.
9. Se utiliza la curva patrón (o los parámetros de mínimos cuadrados) para hallar la cantidad de Fe presente en la tableta.

25-17 DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO†

En esta práctica se utiliza la gráfica de Scatchard que se describe en la Secc. 19-8 a fin de hallar la constante de equilibrio para la formación de un complejo entre yodo y piridina en ciclohexano:



† Pueden consultarse prácticas relacionadas en J. Lieberman, Jr., y K. J. Yun, "A Semimicro Spectrophotpmetric Determination of the K_{sp} of Silver Acetate at Various Temperatures", *J. Chem. Ed.*, **65**, 729 (1988); J. J. Cruywagen y J. B. B. Heyns, "Spectrophotometric Determination of the Thermodynamic Parameters for the First Two Protonation Reactions of Molybdate", *J. Chem. Ed.*, **66**, 861 (1989); y H. A. Rowe y M. Brown, "Practical Enzyme Kinetics", *J. Chem. Ed.*, **65**, 548 (1988).

Tanto el I_2 como el complejo I_2 · piridina absorben la radiación visible, pero la piridina no tiene color. El análisis de los cambios espectrales asociados con la variación de la concentración de la piridina (con una concentración total constante de yodo) permite hallar la K para la reacción. El experimento se realiza más fácilmente con un espectrofotómetro registrador, aunque pueden efectuarse mediciones a una longitud de onda fija.

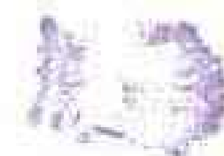
PROCEDIMIENTO

Todas las operaciones que se describen enseguida deben realizarse *en una campana (vitrina) de extracción*, incluyendo las de llenado y vaciado de la celda del espectrofotómetro. Sólo debe retirarse de la vitrina una celda *con* tapa que contenga la solución cuyo espectro va a obtenerse. Deben tomarse precauciones para no derramar el solvente sobre la piel ni respirar sus vapores. Las soluciones usadas deben descartarse en un recipiente colocado *en la vitrina*, y no deben vertirse en el sumidero.

1. Debe haber en el laboratorio las siguientes soluciones:
   (a) Piridina 0.050 a 0.055 M en ciclohexano (40 mL de solución para cada estudiante; la concentración debe conocerse con exactitud).
   (b) I_2 0.012 0 a 0.012 5 M en ciclohexano (10 mL de solución para cada estudiante; la concentración debe conocerse con exactitud).
2. Con una pipeta, se transfieren los siguientes volúmenes de solución de reserva a seis matraces volumétricos de 25 mL, A a F; se diluye hasta el enrase con ciclohexano y se mezcla completamente.

Matraz	Solución de piridina de reserva (mL)	Solución de I_2 de reserva (mL)
A	0	1.00
B	1.00	1.00
C	2.00	1.00
D	4.00	1.00
E	5.00	1.00
F	10.00	1.00

3. Utilizando celdas de vidrio o de cuarzo, se registra una línea de referencia entre 350 y 600 nm con el solvente presente tanto en la celda de referencia como en la de muestra. La absorbancia de la línea de referencia se resta de las absorbancias que se miden después. De ser posible, se registran todos los espectros, incluyendo el de la línea de referencia, en un graficador. (Si se utiliza un instrumento con longitud de onda fija, primero se hallan las posiciones de los dos máximos de absorción en la solución E. Después, todas las mediciones se efectúan a estas dos longitudes de onda.)
4. Se registra el espectro de cada solución A a F o, si se utiliza un equipo con longitud de onda fija, se mide la absorbancia en cada máximo.



ANÁLISIS DE LOS DATOS

1. En cada espectro, se mide la absorbancia a las longitudes de onda de los dos máximos. Es necesario asegurarse de que para cada uno de ellos se reste la absorbancia del blanco.
2. El análisis de este problema se deduce de la Reacción 19-25, donde P es el yodo y X es la piridina. Como primera aproximación, se supone que la concentración de piridina libre es igual a la concentración total de piridina en la solución (puesto que [piridina] » $[I_2]$). Utilizando la absorbancia en el máximo de absorción del complejo I_2 · piridina, se grafica ΔA/[piridina libre] en función de ΔA (gráfica de Scatchard).

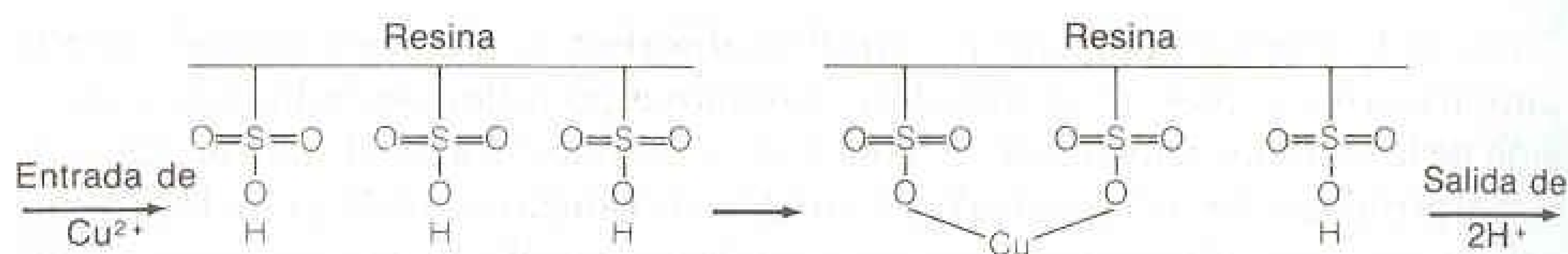


Figura 25-5 Estequiometría del intercambio iónico.

3. A partir de la pendiente de la gráfica, se busca la constante de equilibrio mediante la ecuación 19-35. A partir de la ordenada al origen se halla $\Delta\varepsilon$ ($= \varepsilon_{PX} - \varepsilon_X$).
4. Ahora se afinan los valores de K y $\Delta\varepsilon$. Se usa $\Delta\varepsilon$ para encontrar ε_{PX}. Con la absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción del complejo I_2 · piridina, se encuentra la concentración de la piridina combinada y de la piridina libre en cada solución. Con los nuevos valores de [piridina libre], se hace una nueva gráfica de ΔA/[piridina libre] en función de ΔA. Se halla un nuevo valor de K y de $\Delta\varepsilon$. Si se considera conveniente, se realiza otro ciclo de afinación.
5. Se utilizan los valores de la concentración de piridina libre obtenidos en la última afinación y los de la absorbancia al máximo de absorción de I_2 para hacer otra gráfica de Scatchard y ver si se obtiene el mismo valor de K.
6. Explicar por qué se observa un punto isosbéstico en este experimento.

25-18 PROPIEDADES DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO†

En esta práctica se exploran las propiedades de una resina de intercambio iónico, la cual es un polímero orgánico que contiene numerosos grupos ácidos sulfónicos ($-SO_3H$). Cuando un catión, como Cu^{2+}, atraviesa la resina, se une fuertemente a los grupos sulfonato, y por cada carga positiva unida a la resina se libera un H^+ (Fig. 25-5). El catión retenido puede eliminarse de la resina mediante un exceso grande de H^+ o de cualquier otro catión por el que la resina tenga alguna afinidad.

Primero se hacen pasar cantidades conocidas de NaCl, $Fe(NO_3)_3$ y NaOH a través de la resina en la forma H^+. Los iones H^+ liberados por cada catión se determinarán mediante titulaciones con NaOH.

En la segunda parte de la práctica se analiza una mezcla impura de sulfato de vanadilo ($VOSO_4 \cdot 2H_2O$). En su presentación comercial, esta sal contiene $VOSO_4$, H_2SO_4 y H_2O. Se prepara una solución a partir de una masa conocida de reactivo. El contenido de VO^{2+} puede determinarse por espectrofotometría, y la cantidad total de cationes (VO^{2+} y H^+) puede determinarse por intercambio iónico. En conjunto, estas determinaciones permiten establecer las cantidades respectivas de $VOSO_4$, H_2SO_4 y H_2O presentes en la muestra.

REACTIVOS

NaCl 0.3 M: Cada estudiante recibe un frasco que contiene 5 a 10 mL de solución cuya concentración se conoce con exactitud.

$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0.1 M: Cada estudiante recibe un frasco que contiene 5 a 10 mL de solución cuya concentración se conoce con exactitud.

$VOSO_4$: En esta práctica se utiliza el reactivo comercial con grado de pureza ordinario (que se designa "purificado"). Los estudiantes preparan sus propias soluciones y miden la absorbancia a 750 nm; también es posible entregar a cada estudiante un frasco de

† Parte de este experimento se tomó de M. V. Olson y J. M. Crawford, *J. Chem. Ed.*, **52**, 546 (1975).

solución ya preparada (25 mL por estudiante). Esta solución debe contener 8 g/L (pesados con exactitud), y es necesario conocer su absorbancia.

NaOH 0.02 M: Cada estudiante debe preparar una dilución exacta 1:5 de una solución patrón de NaOH 0.1 M.

PROCEDIMIENTO

1. Se prepara una columna cromatográfica con un tubo de vidrio de 15 cm de longitud y 0.7 cm de diámetro, en cuyo extremo se coloca un tapón el cual tiene un pequeño orificio que sirve como salida. Se coloca una pequeña bola de lana de vidrio sobre el tapón para retener la resina, y se utiliza una varilla de vidrio delgada para obturar la salida de la columna. (También es apropiada para esta práctica una columna de bajo costo, como la Econo-Column de 0.7 × 15 cm de Bio-Rad Laboratories.†) La columna se llena con agua, se cierra y se controla que no haya fugas. A continuación la columna se vacía hasta que queden 2 cm de agua y se cierra de nuevo.
2. Se prepara una suspensión con 1.1 g de resina de intercambio catiónico Dowex 50W-X2 (malla 100/200) en 5 mL de agua y se vierte en la columna. Si la resina no puede transferirse completamente en una operación, se deja que una parte se asiente, se elimina el líquido sobrenadante con una pipeta y se vierte el resto de la resina. Si se guarda la columna entre dos sesiones de práctica, debe colocarse verticalmente, taparse, y contener agua por encima del nivel superior de la resina.‡
3. El procedimiento general para el análisis de una muestra es el siguiente:
   (a) Se prepara la resina en la forma saturada de H^+ haciendo pasar ~ 10 mL de HCl 1 M por la columna. La muestra líquida se introduce dejando que escurra por la pared de la columna para no perturbar el lecho de la resina.
   (b) La columna se lava con ~ 25 mL de agua. Los primeros mililitros se usan para enjuagar la pared de vidrio, y se deja que la resina se embeba profundamente del agua antes de continuar el lavado.§
   (c) Se coloca un matraz limpio de 125 mL abajo de la salida y se introduce la muestra con una pipeta.
   (d) Después de que el reactivo se ha embebido en la resina, se enjuaga con 10 mL de H_2O y se recoge la totalidad del eluato.
   (e) Se agregan al matraz tres gotas del indicador fenolftaleína (Tabla 11-3) y se titula con NaOH patrón 0.02 M.
4. Siguiendo el procedimiento del paso 3, se analizan alícuotas de 2.000 mL de NaCl 0.3 M y de $Fe(NO_3)_3$ 0.1 M. Se calcula el volumen teórico de NaOH que se requiere en cada titulación. Si el volumen utilizado difiere en más del 2% del valor teórico, el análisis debe repetirse.
5. Como en el paso 3, se hacen pasar 10.00 mL de NaOH 0.02 M por la columna y se analiza el eluato. Explicar lo que se observa.
6. Se analizan 10.00 mL de la solución de $VOSO_4$ siguiendo el procedimiento del paso 3.
7. Mediante la absortividad molar del ion vanadilo (ε = 18.0 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 750 nm) y los resultados del paso 6, se expresa la composición del sulfato de vanadilo en la forma $(VOSO_4)_{1.00}(H_2SO_4)_x(H_2O)_y$.

† Bio-Rad Laboratories, 2200 Wright Avenue, Richmond, CA 94804.

‡ Cuando el experimento ha concluido, la resina puede recuperarse, lavarse con HCl 1 M y agua y utilizarse de nuevo.

§ A diferencia de la mayoría de las resinas cromatográficas, la que se utiliza en este experimento retiene el agua aun cuando se deja que quede "seca". Habitualmente no debe dejarse que el nivel del líquido se sitúe por debajo de la parte superior de la fase sólida en una columna cromatográfica.

25-19 ANÁLISIS CUANTITATIVO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES O CLAR†

A continuación se describe una práctica que ilustra el uso de patrones internos para el análisis cuantitativo. Las instrucciones son intencionalmente generales, puesto que las mezclas y las condiciones analíticas específicas dependen del equipo y de las columnas empleadas. El procedimiento puede modificarse según se use cromatografía de gases o de líquidos.

El estudiante recibe una solución problema que contiene dos o tres compuestos de una lista definida de sustancias posibles.‡ Debe disponerse de muestras puras de cada constituyente posible del problema.

PROCEDIMIENTO

1. Se identifican los componentes de la mezcla. Se hace un cromatograma de la muestra problema pura. A continuación se mezclan muestras de cada compuesto puro con una muestra del problema y se hace un nuevo cromatograma de cada mezcla. Al observar cuál de los picos crece o si aparece un pico nuevo resulta posible identificar cada componente del problema.
2. Se realiza un análisis cuantitativo de un componente (designado A) del problema, que esté bien separado de todos los demás componentes. Se elige un compuesto (designado P) que no sea un componente de la muestra y que esté bien separado de los demás picos en el cromatograma. Se prepara una mezcla del problema con P, de manera que las superficies de los picos (o las alturas si los picos son muy agudos) de A y P no difieran en un factor mayor de 2. Esto se logra por ensayo y error. La masa (o el volumen) de P y la masa del problema (no la de A, sino de la sustancia problema completa) en la mezcla deben conocerse con exactitud.
3. Se preparan mezclas conocidas de A y P puros para construir una curva patrón. Si se utiliza un solvente, las mezclas deben tener la misma concentración de P necesaria en el paso 2, y además cantidades variables del problema. Si se utilizan líquidos puros sin un solvente, las concentraciones de A y P variarán por necesidad. Se traza una curva patrón del cociente de las señales (área del pico de A/área del pico de P) en función del cociente conocido de las concentraciones (concentración de A/concentración de P). La gráfica debe abarcar un intervalo que incluya el cociente de las señales medidas para la mezcla problema y el patrón.
4. A partir de la gráfica, se calcula la concentración de la especie A en el problema. Se calcula el factor de respuesta (ecuación 23-3) para A respecto a P.

† Pueden verse experimentos relacionados en D. E. Goodney, "Analysis of Vitamin C by High-Pressure Liquid Chromatography", *J. Chem. Ed.*, **64**, 187 (1987); R. C. Graham y J. K. Robertson, "Analysis of Trihalomethanes in Soft Drinks", *J. Chem. Ed.*, **65**, 735 (1988); G. W. Rice, "Determination of Impurities in Whiskey Using Internal Standard Techniques", *J. Chem. Ed.*, **64**, 1055 (1987); y S. L. Tackett, "Determination of Methanol in Gasoline by Gas Chromatography", *J. Chem. Ed.*, **64**, 1059 (1987).

‡ Por ejemplo, quien esto escribe ha realizado este experimento con cromatógrafos escolares de gas Carle empleando columnas empacadas con carbowax y ftalato de dinonilo. Utilizamos diclorometano, cloroformo, acetato de etilo, 1-propanol y tolueno como problemas. También hemos realizado este experimento con un equipo DuPont 841 para CLAR empleando una columna de 1 m y una fase ligada a octadecilo eluida con metanol:agua al 65% (vol/vol). Entre los problemas se incluyeron tolueno, bifenilo, naftaleno, 2 naftol y 9-fluorenona.

Glosario

Absorbancia (*absorbance*), *A* o **densidad óptica** (*optical density*), **DO** Se define como $A = \log (P_O/P)$, donde P_O es la potencia radiante de la luz que incide en una cara de la muestra, y *P* es la potencia radiante que emerge del otro lado.

Absorción (*absorption*) Proceso que ocurre cuando una sustancia penetra en otra. Véase también **Adsorción**.

Absortancia (*absorptance*), *a* Fracción de la potencia radiante incidente absorbida por la muestra.

Absortividad molar o **coeficiente de extinción** (*molar absorptivity o extinction coefficient*), ε Constante de proporcionalidad en la expresión de la ley de Beer: $A = \varepsilon bc$, donde *A* es la absorbancia, *b* es el trayecto óptico y *c* es la molaridad de la especie absorbente.

Acidez (*acidity*) En aguas naturales, cantidad de ácido carbónico y otros ácidos disueltos que reaccionan con bases fuertes cuando el pH de la muestra se eleva a 8.3. Se expresa como mmol de OH^- necesarios para elevar a 8.3 el pH de 1 L.

Ácido (*acid*) Sustancia que incrementa la concentración de H^+ cuando se añade el agua.

Ácido de Brφnsted-Lowry (*Brφnsted-Lowry acid*) Donador de protones (iones hidrógeno).

Ácido carboxílico (*carboxilic acid*) Molécula cuya estructura general se representa como RCO_2H, donde R es cualquier grupo de átomos.

Ácido diprótico (*diprotic acid*) El que puede ceder dos electrones.

Ácido de Lewis (*Lewis acid*) Aquel que puede formar enlaces químicos compartiendo un par de electrones cedidos por otra especie.

Ácidos y bases débiles (*weak acids and bases*) Aquéllos cuya constante de disociación no es grande.

Ácidos y bases fuertes (*strong acids and bases*) Aquéllos que se disocian totalmente en agua (para formar H^+ u OH^-).

Ácidos y bases polipróticos (*polyprotic acids and bases*) Compuestos que pueden ceder o recibir más de un protón.

Actividad (*activity*), $\mathcal{A}_i$ Valor que sustituye al de la concentración en una expresión de equilibrio termodinámicamente correcta. La actividad de X se expresa como $\mathcal{A}_X = [X]\gamma_X$, donde γ_X es el coeficiente de actividad y [X] es la concentración.

Adaptador de flujo (*flow adaptor*) Dispositivo ajustable parecido a un tapón, que puede utilizarse de cada lado del lecho de la columna cromatográfica para soportarlo y minimizar el espacio muerto a través del cual el líquido puede salir de la columna.

Adsorción (*adsorption*) Proceso que ocurre cuando una sustancia queda retenida en la superficie de otra. Véase también **absorción.**

Adsorción específica (*specific adsorption*) Proceso en el cual las moléculas son fuertemente retenidas en una superficie por fuerzas de van der Waals.

Aerosol (*aerosol*) Suspensión de partículas muy finas de líquido o sólido en aire o gas. Dos ejemplos son niebla y humo.

Agente complejante auxiliar (*auxiliary complexing agent*) Especie que, como el amoniaco, se añade a la solución para estabilizar otra especie y mantenerla en solución. Forma enlaces suficientemente débiles para ser desplazada por un reactivo titulante.

Agente enmascarante (*masking agent*) Sustancia que reacciona selectivamente con uno (o varios) de los componentes de una solución para impedir la interferencia en un análisis químico.

Agente oxidante u **oxidante** (*oxidizing agent or oxidant*) Sustancia que recibe electrones en una reacción química.

Agente quelante (*chelator*) Ligando que se une a un metal mediante más de un átomo.

Agente reductor o **reductor** (*reducing agent or reductant*) Sustancia que puede ceder electrones en una reacción qumica.

Agua desionizada (*deionized water*) Agua que ha pasado por una columna de intercambio catiónico (en la forma H^+) y luego por otra de intercambio aniónico (en la forma OH^-), para eliminar los iones en la solución.

Agua regia (*aqua regia*) Mezcla 3:1 (vol/vol) de HCl concentrado (37%) y HNO_3 concentrado (70%).

Aguas madres o **licor madre** (*mother liquor*) Solución a partir de la cual se cristaliza una sustancia.

Alcanilidad (*alkalinity*) En aguas naturales, la cantidad base (principalmente HCO_3^-, CO_3^{2-}, y OH^-) que reacciona con ácido fuerte cuando el pH de la muestra se reduce a 4.5. Se expresa en mmoll de H^+ necesarios para reducir a 4.5 el pH de 1 L.

Alícuota (*aliquot*) Lo mismo que porción.

Alisado (*smoothing*) Aplicación de procedimientos matemáticos o uso de filtros para mejorar la calidad de una señal.

Altura equivalente de plato teórico, AEPT (*height equivalent to a theorical plate, HETP*) Longitud de una columna cromatográfica dividida entre el número de platos teóricos de la columna.

Altura de plato reducida (*reduced plate height*) En cromatografía, es el cociente AEPT/d, donde el numerador representa la altura equivalente de plato teórico y el denominador es el diámetro de las partículas de fase estacionaria.

Amalgama (*amalgam*) Solución de cualquier sustancia en mercurio.

Amina (*amine*) Compuesto cuya fórmula general es RNH_2, R_2NH, o R_3N, donde R representa cualquier grupo de átomos.

Aminoácido (*amine acid*) Una de las 20 unidades constructivas de las proteínas y cuya estructura general es

donde R es un sustituyente distinto para cada aminoácido.

Ampere (*ampere*), **A** Un ampere (1 A) es la intensidad de la corriente eléctrica que produce una fuerza exactamente igual a 2×10^{-7} N/m, cuando dicha corriente circula en uno de dos conductores paralelos "infinitamente" largos, de sección transversal despreciable y separados una distancia de 1 m en el vacío.

Amperometría (*amperometry*) Medición de la corriente eléctrica con fines analíticos.

Amplitud de modulación (*modulation amplitude*) En polarografía de pulsos, es la magnitud del pulso de potencial.

Amplitud de variación o dispersión (*range* or *spread*) Diferencia entre los valores extremos de un conjunto de datos.

Analito (*analyte*) Sustancia que se analiza.

Análisis por activación neutrónica (*neutron-activation analysis*) Técnica en la que se observa la radiación emitida por una muestra bombardeada con neutrones lentos. La radiación proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la muestra.

Análisis por combustión (*combustion analysis*) Técnica en la que una muestra se calienta en una atmósfera de O_2 para oxidarla a CO_2 y H_2O, los cuales se colectan y se pesan. Modificaciones a la técnica permiten el análisis simultáneo de N, S y los halógenos.

Análisis electrogravimétrico (*electrogravimetric analysis*) Técnica en la que se utiliza la masa de un depósito electrolítico para cuantificar el analito.

Análisis espectrofotométrico (*spectrophotometric analysis*) Cualquier método en el que se utilice absorción, emisión o dispersión de la luz para medir concentraciones.

Análisis de Fourier (*Fourier analysis*) Procedimiento que consiste en descomponer una función en una serie de términos senoidales y cosenoidales. Puesto que cada término representa cierta frecuencia o longitud de onda, el análisis de Fourier descompone una función en sus frecuencias o longitudes de onda constitutivas.

Análisis gravimétrico (*gravimetric analysis*) Cualquier método analítico basado en la medición de la masa de una sustancia (por ejemplo un precipitado).

Análisis por inyección de flujo (*flow injection analysis*) Técnica analítica en la cual la muestra se inyecta en una corriente. Se puede inyectar también otros reactivos en la corriente, en la que más adelante se hace alguna medición, por ejemplo de absorción de luz. Dado que la muestra se disemina durante su transporte en la corriente, se encuentra una distribución progresiva de dicha muestra cuando la banda alcanza el detector.

Análisis por redisolución (*stripping analysis*) Técnica polarográfica de alta sensibilidad en la que el analito contenido en una solución diluida se concentra por reducción en un proceso de redisolución anódica.

Análisis termogravimétrico (*thermogravimetric analysis*) Técnica en la que se mide la variación de masa de una sustancia durante su calentamiento. Los cambios de masa reflejan la descomposición de la sustancia, a menudo en productos bien definidos.

Análisis titulométrico o volumétrico (*volumetric analysis*) Técnica en la cual se mide el volumen de solución titulante requerido para reaccionar con el analito.

Ancho de banda (*bandwidth*) Normalmente es el intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de una banda de emisión o de absorción medida a la mitad de la altura total del pico. También se refiere al intervalo de longitudes de onda de la radiación que emerge de la ranura de salida de un monocromador.

Anión carboxilato (*carboxylate anion*) Base conjugada (RCO_2^- de un ácido carboxílico).

Ácido carboxilico (*carboxilic acid*) Molécula cuya estructura general se representa como RCO_2H, donde R es cualquier grupo de átomos.

Ánodo (*anode*) Electrodo en el que se realiza una reacción de oxidación.

Anolito (*anolyte*) Solución presente en el compartimiento anódico de una celda.

Anticuerpo (*antibody*) Proteina sintetizada por un organismo a fin de aislar y señalar las moléculas extrañas para su destrucción.

Antígeno (*antigen*) Molécula extraña a un organismo, la cual provoca que éste genere anticuerpos.

Antilogaritmo (*antilogarithm*) El antilogaritmo de a es b si $10^a = b$.

Apodización (*apodization*) Tratamiento matemático de un interferograma previo al cálculo de un espectro mediante el cálculo de la transformada de Fourier. La apodización reduce las ondulaciones laterales que resultan de la extensión finita del interferograma.

Apodización triangular (*triangular apodization*) En espectroscopia de transformadas de Fourier, se efectúa multiplicando el interferograma por una función simétrica que decrece linealmente desde 1 en el centro hasta 0 en límites predeterminantes a cada lado de 0.

Arrastre (*gathering*) Proceso en el cual un constituyente traza (vestigial) de una solución se hace coprecipitar intencionalmente con otro de mayor concentración.

Atmósfera (*atmosphere*), atm Una atmósfera se define como una presión igual a 101 325 N/m^2. También es la presión que ejerce una columna de Hg de 760 mm sobre la superficie de la Tierra.

Atmósfera iónica (*ionic atmosphere*) Región de solución que rodea un ion o una partícula cargada. Contiene un exceso de iones de carga opuesta.

Atomización (*atomization*) Proceso en el cual un compuesto se descompone en sus átomos constituyentes a alta temperatura.

Átomo gramo (*gram-atom*) Cantidad de un elemento que contiene tantos átomos como el número de Avogadro; corresponde a un mol del elemento.

Atrapamiento en frío (*cold trapping*) Técnica de inyección para cromatografía de gas sin división, en la cual el soluto se condensa a una temperatura mucho menor que su punto de ebullición en una banda estrecha al principio de la columna.

Atrapamiento de solvente (*solvent trapping*) Técnica de inyección para cromatografía de gases sin división en la cual el solvente se condensa cerca de su punto de ebullición al principio de la columna. Los solutos se disuelven en una banda estrecha del solvente condensado.

Autoabsorción (*self-absorption*) En espectroscopia atómica de emisión a la flama, se tiene una menor concetración de átomos en el estado excitado en la parte externa (más fría) de la flama que en su parte central (más caliente). Los átomos más fríos pueden absorber la radiación emitida por los más calientes, con lo que disminuye la señal observada.

Autoprotólisis (*autoprotolysis*) Reacción de un solvente neutro en la cual dos moléculas de solvente transfieren un protón de una a la otra; por ejemplo, $CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$.

Azeótropo (*azeotrope*) Destilado producido por dos líquidos. Tiene composición constante de ambos.

Balance de carga (*charge balance*) Expresión en la que la suma de todas las cargas positivas en una solución es igual al resultado de la suma de todas las cargas negativas en ella.

Balance de masa (*mass balance*) Establece que la suma de los moles de cualquier elemento en todas sus formas debe ser igual a los moles del elemento que se se introdujo en la solución.

Balanza electrónica (*electronic balance*) Balanza en la que se utiliza un servomotor electromagnético para equilibrar la carga colocada sobre el platillo. La masa de la carga es proporcional a la corriente necesaria para establecer el equilibrio.

Balanza mecánica (*mechanical balance*) Balanza con un brazo que oscila sobre una cuchilla y que utiliza masas patrón para determinar la masa problema.

Banda de conducción (*conduction band*) Niveles de energía en los que se encuentran electrones de conducción en un semiconductor.

Banda prohibida (*band gap*) Diferencia de energía que separa la banda de valencia y la de conducción en un semiconductor.

Banda de valencia (*valence band*) Niveles energéticos que contienen electrones de valencia en un semiconductor. En estos niveles, los electrones se localizan en los enlaces químicos.

Base (*base*) Sustancia que reduce la concentración de H^+ cuando se le añade el agua.

Base de Brønsted-Lowry (*Brønsted-Lowry base*) Aceptor de protones (iones hidrógeno).

Base de Lewis (*Lewis base*) Aquella que puede formar enlaces químicos compartiendo un par de sus electrones con otra especie.

Bicapa lipídica (*lipid bilayer*) Doble capa formada por moléculas que contienen una cabeza hidrófila y una cola hidrófoba. Las colas de las dos capas se asocian entre sí, mientras que las cabezas se enfrentan al solvente acuoso.

Blanco (*reagent blank*) Solución que se prepara con todos los reactivos a excepción del analito. El blanco expresa la respuesta del método analítico a las impurezas presentes en los reactivos o cualquier otro efecto causado por algún constituyente distinto del analito.

Bloqueo (*blocking*) Se produce cuando un ion metálico se une fuertemente a un indicador metalocrómico. Un indicador bloqueado no puede exhibir cambio de color en el punto final de la titulación, por lo que deja de ser utilizable.

Bolómetro (*bolometer*) Detector de infrarrojo cuya resistencia eléctrica cambia cuando lo calienta la radiación infrarroja.

Bomba (*bomb*) Recipiente para realizar reacciones a altas temperaturas y presión.

Bureta (*buret*) Tubo de vidrio calibrado provisto de una llave de paso en el extremo inferior, se utiliza para vertir volúmenes conocidos de líquido.

Calcinación (*ignition*) Calentamiento a alta temperatura de ciertos precipitados del análisis gravimétrico para convertirlos en compuestos de composición invariable y conocida que pueden pesarse.

Calcinación o descomposición por vía seca (*dry ashing*) Oxidación de materia orgánica con O_2 a alta temperatura para dejar sólo componentes inorgánicos por analizar.

Cambio de entalpia o entalpía (*enthalpy change*), ΔH Calor absorbido cuando una reacción se realiza a presión constante.

Candela (*candela*), **cd** Unidad SI fundamental de intensidad luminosa. Es la intensidad emitida por $1/60$ cm^2 de platino fundido a 2 045 K.

Capa de difusión (*diffusion layer*) Región de solución en la vecindad de la superficie de un electrodo, donde las concentraciones de los iones no son iguales a las del seno de la solución debido a interacciones electrostáticas de atracción o de repulsión por el electrodo. Las concentraciones de especies electroactivas son diferentes de las del seno de la solución debido a que tales especies se generan o consumen en el electrodo.

Capacidad tamponadora o índice tampónico (*buffer capacity, buffer intensity*) Medida de la capacidad de un tampón de resistir los cambios de pH. A mayor capacidad tamponadora corresponde mayor resistencia a los cambios de pH. La capacidad tamponadora (β) se define como $\beta = dC_b/d\text{pH} = -dC_a/d\text{pH}$, donde C_a y C_b son las cantidades de ácido o base fuertes, expresadas en moles que se requieren por litro para producir un cambio en una unidad de pH.

Carbono orgánico total (*total organic carbon*) En aguas naturales o industriales de desecho, cantidad de CO_2 producida cuando la muestra se acidifica y se purga para eliminar el bicarbonato y después se oxida por completo con oxígeno a 900°C en presencia de un catalizador.

Carbono total (*total carbon*) En aguas naturales o industriales de desecho, cantidad de CO_2 producida cuando la muestra se oxida por completo con oxígeno a 900°C en presencia de un catalizador.

Carbono inorgánico (*inorganic carbon*) En aguas naturales o industriales de desecho, cantidad de carbono y bicarbonato disueltos.

Característica (*character*) Parte situada a la izquierda del punto decimal en un logaritmo.

Carcinógeno (*carcinogen*) Agente productor de cáncer.

Catolito (*catholyte*) Solución presente en el compartimiento catódico de una celda electroquímica.

Catálisis por transferencia de fase (*phase-transfer catalysis*) Técnica en la que se utiliza un compuesto (como un éter corona) para extraer un reactivo de una fase y llevarlo a otra en la que puede realizarse una reacción química.

Cátodo (*cathode*) Electrodo donde ocurre una reducción.

Celda de concentración (*concentration cell*) Celda galvánica en la cual las dos semirreacciones son las mismas pero las concentraciones en cada semicelda difieren. La reacción de celda incrementa la concentración en una semicelda y la reduce en la otra.

Celda de Golay (*Golay cell*) Detector de infrarrojo en el que se emplea la expansión de un gas en una cámara ennegrecida para deformar un espejo flexible. La deflexión del haz de luz causada por el espejo modifica la potencia que incide en un fototubo.

Celda o cuveta (*cuvet*) Recipiente que se utiliza para contener las muestras en mediciones espectrofotométricas.

Celda galvánica (*galvanic cell*) Aquella que produce electricidad mediante una reacción química espontánea.

Cifra significativa (*significant figure*) El número de cifras significativas en un resultado es el número mínimo de cifras necesarias para expresar la cantidad en notación científica. En el caso de datos experimentales. La primera cifra sujeta a incertidumbre es la última cifra significativa.

CLAR Véase **Cromatografía de líquidos de alta resolución.**

Coagulación (*coagulation*) En análisis gravimétrico, aglutinación de pequeños cristales para formar otros más grandes.

Cociente de reacción (*reaction quotient*), Q Tiene la misma forma que la constante de equilibrio de la reacción. Sin embargo, el cociente de reacción se calcula para un conjunto particular de actividades (concentraciones), que generalmente no son las del equilibrio. En el equilibrio $Q = K$.

Cociente de retención (*retention ratio*) En cromatografía, tiempo que el solvente requiere para recorrer la columna dividido entre el tiempo necesario para que el soluto haga lo mismo.

Cociente de von Weimarn (*von Weimarn ratio*) Cociente $(Q - S)/S$, donde Q es la concentración del soluto y S es la concentración que éste tiene en el equilibrio. Un valor grande de este cociente significa que la solución está altamente sobresaturada.

Cocromatografía (*co-chromatography*) Cromatografía simultánea de sustancias conocidas y la sustancia problema. Cuando una sustancia problema y una sustancia de referencia tienen el mismo tiempo de retención en varias columnas, es probable que sean idénticas.

Coeficiente de actividad (*activity coefficient*), γ Número por el que se multiplica la concentración para obtener la actividad.

Coeficiente de actividad medio (*mean activity coefficient*) Para una sal de tipo $(\text{cation})_m(\text{anion})_n$, el coeficiente de actividad medio, $\gamma_\pm$, está relacionado con los coeficientes individuales de actividad iónica (γ_+ y γ_-) por medio de la ecuación $\gamma_\pm = (\gamma_+^m \gamma_-^n)^{1/(m+n)}$.

Coeficiente de absorción (*absorption coefficient*) La tasa de atenuación de la luz absorbida por una muestra es $P_2/P_1 = e^{-\alpha b}$, donde P_1 es la potencia radiante inicial, P_2 es la potencia después de recorrer una trayectoria b, y α se denomina coeficiente de absorción.

Coeficiente de difusión (*diffusion coefficient*), D Definido por la primera ley de difusión de Fick: $J = -D(dc/dx)$, donde J es la rapidez con que las molécu-

las atraviesan por difusión un plano de área unitaria y dc/dx es el gradiente de concentración en el sentido de la difusión.

Coeficiente de distribución o de reparto (*distribution coefficient*) Describe la distribución de un soluto entre dos fases. Se define como la concentración total de todas las formas del soluto en la fase 2 dividida entre la concentración total del soluto en la fase 1.

Coeficiente de extinción Véase **Absortividad molar.**

Coeficiente de reparto (*partition coefficient*) Constante de equilibrio de una reacción en la que el soluto se reparte entre dos fases: soluto (en la fase 1) $\rightleftharpoons$ soluto (en la fase 2).

Coeficiente de selectividad (*selectivity coefficient*) Con respecto a un electrodo selectivo de iones, es una medida de su respuesta relativa a dos iones distintos. En cromatografía de intercambio iónico, es la constante de equilibrio para el intercambio de un ion por otro en la resina.

Coeficiente de turbidez (*turbidity coefficient*) La transmitancia de una solución turbia se expresa como $P/P_0 = e^{-\tau b}$, donde P es la potencia radiante transmitida, P_0 es la potencia radiante incidente, b es la longitud de la trayectoria y τ es el coeficiente de turbidez.

Coherencia (*coherence*) Propiedad de la luz laser de que todas las ondas están en fase entre sí.

Coloide (*colloid*) Partícula disuelta con diámetro aproximado entre 1 y 100 nm. Es demasiado grande para considerarse una molécula pero demasiado pequeña para precipitar.

Columna de capa porosa (*porous-layer column*) Columna para cromatografía de gases cuya pared interna está recubierta de una fase sólida adsorbente.

Columna empacada (*packed column*) Columna cromatográfica rellena de partículas de fase estacionaria.

Columna guardia (*guard column*) En CLAR, columna corta empacada con el mismo material contenido en la columna principal, que se coloca entre ésta y el inyector. Elimina impurezas que podrían unirse irreversiblemente a la columna principal y degradarla. También se llama *precolumna*.

Columna de pared recubierta (*wall-coated column*) Columna cromatográfica hueca en la cual la fase estacionaria recubre la superficie interna de la columna.

Columna de separación (*separator column*) Columna de intercambio iónico que se utiliza para separar las especies constituyentes de una analito en cromatografía de iones.

Columna con soporte recubierto (*support-coated column*) Columna tubular abierta para cromatografía de gases en la cual la fase estacionaria recubre partículas sólidas de soporte fijas a la pared interna de la columna.

Columna supresora (*suppresor column*) Columna de intercambio iónico que se utiliza en cromatografía de iones para convertir el eluyente iónico en una forma no iónica.

Columna tubular abierta (*open tubular column*) En cromatografía, columna capilar cuyas paredes se recubren de fase estacionaria.

Concentración (*concentration*) Expresión de la cantidad de una sustancia por unidad de volumen o de masa de solvente. Las medidas usuales de concentración son la molaridad (mol/L) y la molalidad (mol/kg de solvente).

Concentración analítica (*analytical concentration*) Véase **Concentración formal.**

Concentración formal o analítica (*formal or analytical concentration*) Molaridad de una sustancia siempre que no cambie de forma química cuando se disuelve. Representa el número total de moles de sustancia disuelta en un litro de solución, independientemente de las reacciones que puedieran ocurrir por disolución del soluto.

Conductividad (*conductivity*), σ Constante de proporcionalidad entre densidad de corriente eléctrica, J(A/m^2), y campo eléctrico, E (V/m): $J = \sigma E$. Las unidades son $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. La conductividad es el recíproco de la resistividad.

Conductividad térmica (*thermal conductivity*) Rapidez con que una sustancia transporta calor (energía por unidad de tiempo y por unidad de área) a través de un gradiente de temperatura (grados por unidad de distancia). El flujo de energía [J/(s · m^2] $= -k\ (dT/dx)$, donde k es la conductividad térmica [W/(m · K)] y dT/dx es el gradiente de temperatura (K/m).

Constante acumulativa de formación o constante global de formación (*overall formation constant*), β_n Constante de equilibrio para una reacción del tipo $M + nX \rightleftharpoons MX_n$.

Constante de acidez (*acid dissociation constant*), K_a Constante de equilibrio de la reacción de un ácido, HA, con el agua:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{\mathcal{A}_{A^-} \cdot \mathcal{A}_{H_3O^+}}{\mathcal{A}_{HA}}$$

Constante de capilar (*capillary constant*) Cantidad $m^{2/3}t^{1/6}$ característica de cada electrodo de gota de Hg. El gasto es m (mg/s) y t es el intervalo de goteo (s). La constante de capilar es proporcional a la raíz cuadrada de la altura de la columna de Hg.

Constante de "disociación" básica (*base "dissociation" constant*), K_b Constante de equilibrio para la reacción de una base, B, con H_2O:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{\mathcal{A}_{BH^+} \cdot \mathcal{A}_{OH^-}}{\mathcal{A}_B}$$

Constante de equilibrio (*equilibrium constant*), K Para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$ donde $\mathcal{A}_i$ es la actividad de la i-ésima especie.

Constante de estabilidad Véase **Constante de formación.**

Constante de Faraday (*Faraday constant*) Vale 9.648 530 9 × 10^4 C/mol de carga.

Constante de formación condicional Véase **Constante de formación efectiva.**

Constante de formación efectiva o condicional (*effective

formation constant or conditional formation constant) Constante de equilibrio para la formación de un complejo en condiciones particulares especificadas, tales como fuerza iónica y concentración de especies complejantes auxiliares.

Constante de formación o de estabilidad (*formation or stability constant*) Constante de equilibrio de la reacción de un metal con un ligando para formar un complejo metal-ligando.

Constante de formación sucesiva o por etapas (*stepwise formation constant*), K_n Constante de equilibrio para una reacción del tipo $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$.

Constante de hidrólisis básica (*base hydrolisis constant*) Lo mismo que constante de "disociación" básica, K_b.

Constante de Planck (*Planck's constant*) Constante universal fundamental igual a la energía de la luz dividida entre su frecuencia: $h = E/\nu = 6.626\ 075\ 5 \times 10^{-34}$ J · s.

Constante dieléctrica (*dielectric constant*) La fuerza electrostática, F, entre dos partículas cargadas se expresa como $F = kq_1q_2/\varepsilon r^2$, donde k es una constante, q_1 y q_2 son las cargas, r es la distancia que separa las partículas y ε es la constante dieléctrica del medio. A mayor constante dieléctrica, menos fuerza ejerce una partícula cargada sobre otra.

Contraión (*counterion*) La mayoría de las sustancias iónicas contienen dos tipos de iones. A menudo uno de ellos es de particular interés para el experimentador, y el otro se denomina contraión. Éste es indispensable para la electroneutralidad, pero no importa su naturaleza para los fines del experimento.

Convección (*convection*) Proceso en el que un soluto es transportado de un lugar a otro por movimientos del seno de la solución.

Conversión interna (*internal conversion*) Transición electrónica isoenergética sin emisión de radiación que ocurre entre estados de espines electrónicos de igual multiplicidad.

Cooperatividad (*cooperativity*) Interacción entre dos partes de una molécula de modo que, cuando un fenómeno ocurre en una de ellas, el comportamiento de la otra resulta afectado. Considérese una molécula, M, con dos sitios en los que dos especies S idénticas pueden unirse para formar MS y MS_2. Cuando la unión en un sitio hace más favorable la unión en el otro, se tiene *cooperatividad positiva*. Cuando la primera unión hace más difícil la segunda, se tiene *cooperatividad negativa*. En la unión *no cooperativa*, ningún sitio afecta al otro.

Coprecipitación (*coprecipitation*) Ocurre cuando una sustancia no saturada precipita simultáneamente con otra que se halla en estado de sobresaturación.

Corrección de fase (*phase correction*) En espectroscopía de transformadas de Fourier, es la corrección debida a la ligera asimetría del interferograma antes de calcular la transformada.

Corriente (*current*), I Intensidad de flujo de carga eléctrica que circula en un circuito (carga por unidad de tiempo).

Corriente cinética (*kinetic current*) Onda polarográca afectada por la rapidez de una reacción química en la que participan el analito y alguna especie en la solución.

Corriente de difusión (*diffusion current*) En polarografía, la corriente que se observa cuando la velocidad de reacción es limitada por la velocidad de difusión del analito hacia el electrodo. Véase también **Corriente límite.**

Corriente faradaica o farádica (*faradaic current*) Contribución a la corriente en una celda electroquímica debida a las reacciones de oxidación y reducción.

Corriente límite (*limiting current*) En polarografía, es la corriente que se alcanza en la meseta de una onda polarográfica. Véase también **Corriente de difusión.**

Corriente residual (*residual current*) Pequeña corriente que se observa antes de alcanzar el potencial de descomposición en una electrólisis.

Coulomb (*coulomb*), C Cantidad de electricidad que circula por segundo a través de cualquier punto de un circuito en el que la intensidad es igual a 1 A. A un mol de electrones corresponden 96 485.300 C.

Coulombimetría (*coulometry*) Técnica en la que se determina la cantidad de analito midiendo el número de coulombs requerido para completar la electrólisis.

Coulombímetro químico (*chemical coulometer*) Dispositivo que mide el rendimiento de una reacción de electrólisis con el fin de determinar cuánta electricidad ha circulado en un circuito.

Crecimiento de partículas (*particle growth*) Proceso en el que las moléculas se incorporan a un cristal e incrementan el tamaño de éste.

Crisol de Gooch (*Gooch crucible*) Recipiente bajo, parecido a una taza y provisto de agujeros en el fondo, que se utiliza para filtrar y calcinar precipitados. Si está destinado a calcinaciones es de porcelana o platino, y su fondo se cubre con una capa de asbesto purificada para retener el precipitado. Para los precipitados que no requieren calcinarse, el crisol es de vidrio y el fondo está constituido por un disco de vidrio poroso en lugar de tener agujeros.

Cristalización (*crystallization*) Ocurre cuando una sustancia se separa lentamente de una solución para formar un sólido con disposición regular de átomos.

Cromatografía (*chromatography*) Técnica en la cual las moléculas de soluto de una fase móvil se separan debido a la diferencia de afinidad que presentan por la fase estacionaria. Cuanto mayor sea la afinidad por la fase estacionaria, tanto mayor será el tiempo durante el cual la molécula es retenida.

Cromatografía de adsorción (*adsorption chromatography*) Método en el que el soluto se pone en equilibrio entre una fase móvil y los sitios de adsorción de la fase estacionaria.

Cromatografía de afinidad (*affinity cromatography*) Técnica en la cual un soluto en particular es retenido por una columna en virtud de una interacción específica con una molécula unida covalentemente a la fase estacionaria.

Cromatografía de capa fina (*thin-layer chromatography*) Técnica en la cual la fase estacionaria se encuentra depositada sobre una placa de vidrio o de plástico. Se coloca una gota de solución problema cerca del borde inferior de la placa. Este mismo borde se pone en contacto con el solvente, que asciende por capilaridad a través de la fase estacionaria.

Cromatografía de exclusión iónica (*ion-exclusion chromatography*) Técnica en la cual los electrólitos se separan de los electrólitos mediante resinas de intercambio iónico.

Cromatografía de exclusión molecular, de filtración en gel o de permeación en gel (*molecular exclusion cromatography, gel filtration or gel permeation chromatography*) Técnica en la que la fase estacionaria tiene una estructura porosa en la cual pueden penetrar las moléculas pequeñas, no así las grandes. Las moléculas se separan según su tamaño. Las de mayor tamaño se mueven más rápido.

Cromatografía de fase normal u ordinaria (*normal-phase chromatography*) Separación cromatográfica en la que se utiliza una fase estacionaria polar y una fase estacionaria móvil de polaridad menor.

Cromatografía de fase inversa (*reverse-phase cromatography*) Técnica en la cual la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil.

Cromatografía de gases (*gas chromatography*) Tipo de cromatografía en la cual la fase móvil es un gas.

Cromatografía de interacción hidrófoba (*hydrophobic interaction chromatography*) Separación cromatográfica basado en la interacción de un soluto hidrófobo con una fase estacionaria hidrófoba.

Cromatografía de intercambio iónico (*ion exchange chromatography*) Técnica en la cual los iones del soluto son retenidos por sitios de carga opuesta en la fase estacionaria.

Cromatografía de iones (*ion chromatography*) Versión de alta eficiencia de la cromatografía de intercambio iónico. Véase también **Cromatografía de supresión iónica** y **Cromatografía iónica de columna única.**

Cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (*high performance liquid chromatography, HPLC*) Técnica cromatográfica en la que se utilizan partículas muy finas de fase estacionaria y un dispositivo de alta presión para forzar el solvente a circular en la columna.

Cromatografía de par iónico (*ion-pair chromatography*) Separación de iones en una columna de CLAR de fase inversa agregando al eluyente un contraión hidrófobo que se une al ion del analito y es atraído a la fase estacionaria.

Cromatografía de reparto (*partition chromatography*) Técnica en la que una separación se efectúa por equilibrio del soluto entre dos fases.

Cromatografía de supresión iónica (*suppressed-ion chromatography*) Separación por medio de una columna de intercambio iónico seguida de una columna o una membrana supresoras para eliminar el eluyente iónico.

Cromatografía con fluido supercrítico (*supercritical fluid chromatography*) Aquélla en la que se emplea un fluido supercrítico como fase móvil. Permite realizar separaciones de alto rendimiento de solutos no volátiles, y en ella pueden emplearse detectores adecuados para gas o líquido.

Cromatografía iónica de columna única (*single-column ion chromatography*) Separación de iones en una columna de intercambio iónico de baja capacidad empleando eluyente de baja fuerza iónica.

Cromatograma (*chromatogram*) Gráfica de la concentración de un soluto que sale de una columna cromatográfica en función del tiempo de elución o del volumen eluido.

Cromatógrafo (*chromatograph*) Equipo utilizado para realizar cromatografía.

Cromóforo (*chromophore*) Parte de una molécula responsable de la absorción de radiación de cierta frecuencia.

Cronoamperometría (*chronoamperometry*) Técnica en la que el potencial de un electrodo de trabajo sumergido en una solución no agitada se hace variar con rapidez al mismo tiempo que se mide la corriente que circula entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Supóngase que el analito es reducible y que se realiza un barrido de potencial del electrodo de trabajo hacia valores negativos. Al principio no se produce reacción de reducción. A partir de cierto potencial, el analito empieza a reducirse y la corriente aumenta. A medida que el potencial se hace más negativo, la corriente sigue aumentando hasta que se reduce lo suficiente la concentración del analito en la superficie del electrodo. Después, la corriente disminuye aunque el potencial se vuelva más negativo. La intensidad máxima de la corriente es proporcional a la concentración del analito en el seno de la solución.

Cronopotenciometría (*chronopotentiometry*) Técnica en la que una corriente de intensidad constante se hace circular entre dos electrodos. La diferencia de potencial entre ellos permanece casi constante hasta que la especie electroactiva se ha agotado prácticamente. Luego la diferencia de potencial cambia de manera brusca hasta que una nueva reacción redox permita la circulación de la corriente aplicada. El tiempo que transcurre hasta que el potencial cambia bruscamente es proporcional a la concentración del analito electroactivo en el seno de la solución.

Cruce intersistema (*intersystem crossing*) Transición electrónica isoenergética sin emisión de radiación entre estados de espines electrónicos de multiplicidades diferentes.

Cuerpo negro (*blackbody*) Superficie ideal que absorbe todos los fotones que inciden en ella.

Curva de calibración (*calibration curve*) Gráfica que muestra el valor de alguna propiedad en función de la concentración del analito. Cuando se determina la propiedad correspondiente de una sustancia problema, su concentración puede obtenerse de la gráfica.

Curva de error normal Véase **Curva de Gauss.**

Curva patrón o de calibración (*standard curve*) Gráfica que presenta la respuesta de una técnica analítica a una cantidad conocida de analito.

Decantar (*decant*) Separar un líquido de un sólido o de otro líquido más denso. La fase más densa permanece en el recipiente de decantación.

Demanda bioquímica de oxígeno, DBO (*biochemical oxygen demand, BOD*) En una muestra de agua, la cantidad de oxígeno disuelto que es consumido por microorganismos durante una incubación de cinco días en un recipiente sellado a 20°C. El consumo de oxígeno es limitado por los nutrientes orgánicos, de modo que la DBO es una medida de la concentración de contaminantes.

Demanda química de oxígeno, DQO (*chemical oxygen demand, COD*) En una muestra de agua natural o residual, la cantidad de O_2 equivalente a la cantidad de $K_2CR_2O_7$ que se consume por reflujo de la muestra con una solución patrón de dicromato-ácido sulfúrico que contiene Ag^+ como catalizador. Dado que 1 mol de $K_2Cr_2O_7$ consume $6e^-$ ($Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$), es equivalente a 1.5 mol de O_2 ($O \rightarrow O^{2-}$).

Demanda total de oxígeno (*total oxygen demand*) En aguas naturales o industriales de desecho, cantidad de O_2 requerida para la oxidación completa de las especies presentes en el agua a 900°C en presencia de un catalizador.

Densidad (*density*) Masa por unidad de volumen de sustancia.

Densidad óptica Véase **Absorbancia.**

Densidad relativa (*specific gravity*) Cantidad adimensional igual a la masa de una sustancia dividida entre la masa de un volumen igual de agua a 4°C. Puesto que a esta temperatura la densidad del agua es de 1.0000 g/mL, la densidad y la densidad relativa tienen el mismo valor numérico.

Depuración de la muestra (*sample cleanup*) Eliminación de partes de la muestra que no contienen analito y pueden interferir en el análisis.

Derivación (*derivatization*) Modificación química consistente en unir un grupo a una molécula a fin de detectarla de manera conveniente. O bien el tratamiento puede modificar la volatilidad o la solubilidad.

Desalación (*desalting*) Eliminación de sales (o de cualquier molécula pequeña) de una solución de macromoléculas. La filtración en gel es una técnica apropiada para desalar.

Descomposición por vía húmeda (*wet ashing*) Destrucción de la materia orgánica de una muestra por un reactivo líquido (como una solución de $HClO_4$ hirviente) antes de efectuar la determinación de un componente inorgánico.

Desecador (*desiccator*) Recipiente sellado en el que las muestras pueden secarse en presencia de un desecante, por aplicación de vacío o ambas cosas.

Desecante (*dessicant*) Agente para secar.

Desenmascaramiento (*demasking*) Eliminación de un agente enmascarante de las especies por él protegidas.

Despolarizador anódico (*anodic depolarizer*) Molécula que se oxida fácilmente y cuya presencia evita que el potencial anódico de una celda se haga demasiado positivo.

Despolarizador catódico (*cathodic depolarizer*) Sustancia que se reduce con facilidad y, por lo tanto, impide que el potencial del cátodo de una celda electroquímica se haga demasiado bajo.

Despolarizante (*depolarizer*) Molécula que se oxida o se reduce a un potencial moderado. Se añade a una celda electrolítica para impedir que el potencial anódico o el catódico aumenten excesivamente.

Desviación estándar (*standard deviation*) Medida de la dispersión de los datos alrededor del valor de la medida. Para un conjunto finito de datos, la desviación estándard, s, se calcula mediante la fórmula

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

donde n es el número de resultados, x_i es un resultado individual y $\bar{x}$ es el resultado promedio.

Detección espectrofotométrica indirecta (*spectrophotometric detection*) Método de detección por cromatografía iónica basado en el empleo de un eluyente iónico que absorbe luz. Un analito no absorbente sustituye una concentración equivalente de eluyente cuando emerge de la columna, lo cual reduce la absorción del eluato.

Detector de álcalis a la flama (*alkali flame detector*) Detector de ionización de flama modificado que responde a N y P, los cuales producen iones cuando entran en contacto en la flama con una cuenta de vidrio que contiene Rb_2SO_{-4}.

Detector de captura electrónica (*electron capture detector*) Detector empleado en cromatografía de gases en el cual analitos con alta afinidad electrónica capturan electrones de N_2 ionizado radiactivamente, con lo que disminuye la corriente iónica.

Detector de conductividad térmica (*thermal conductivity detector*) Dispositivo que detecta las bandas eludidas en una columna de cromatografía de gases midiendo el cambio de conductividad térmica del flujo gaseoso.

Detector de índice de refracción (*refractive index detector*) Detector para cromatografía de líquidos que mide el cambio en el índice de refracción de una solución conforme de la columna emerge el soluto.

Detector de ionización de flama (*flame ionization detector*) Detector para cromatografía de gases en el que el soluto se quema en una flama oxhídrica para producir iones CHO^+. La corriente que circula a través de la flama debido a estos iones es proporcional a la concentración de especie sensible en el eluato.

Detector de ultravioleta (*ultraviolet detector*) Detector para cromatografía de líquidos que mide la absorbancia de ultravioleta de los solutos que emergen de la columna.

Detector electroquímico (*electrochemical detector*) Detector empleado en cromatografía de líquidos para medir corriente cuando un soluto electroactivo emerge de la columna y pasa sobre un electrodo de trabajo que se mantiene a un potencial fijo con respecto a un electrodo de referencia. También se llama *detector amperométrico*.

Detector fotoconductivo (*photoconductive detector*) Detector cuya conductividad cambia cuando el material del que está hecho absorbe luz.

Detector fotométrico de flama (*flame photometric detector*) Detector para cromatografía de gases con el que se mide la emisión a partir de S y P en una flama oxhídrica.

Detector fotovoltaico (*photovoltaic detector*) Fotodetector con una unión a través de la cual cambia la tensión cuando el material del detector absorbe luz.

Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl (*Kjeldahl nitrogen determination*) Procedimiento para determinar nitrógeno en compuestos orgánicos. El compuesto se dirige con H_2SO_4 en ebullición para convertir el nitrógeno en NH_4^+, el cual se hace reaccionar con una base y se destila como NH_3, que se absorbe en una solución patrón de un ácido. El número de moles de ácido consumido es igual al de NH_3 liberado del compuesto.

Determinante (*determinant*) El valor del determinante bidimensional $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ es la diferencia $ad - bc$.

Diagrama de Latimer (*Latimer diagram*) Aquél que presenta los potenciales de reducción relativos a un conjunto de especies que contienen un elemento en diferentes grados de oxidación.

Diálisis (*dialysis*) Técnica en la que se colocan soluciones a cada lado de una membrana semipermeable que permite el paso de las moléculas pequeñas, pero no de las moléculas grandes. Las moléculas pequeñas en las dos soluciones atraviesan por difusión y alcanzan el equilibrio entre sí. Las moléculas grandes quedan retenidas del lado que ocupaban inicialmente.

Difracción (*diffraction*) Se produce cuando la radiación electromagnética atraviesa ranuras separadas entre sí una distancia del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación utilizada. La interferencia de las ondas procedentes de ranuras adyacentes produce un espectro de radiaciones, en el que a cada longitud de onda corresponde un ángulo particular.

Difusión (*diffusion*) Movimiento aleatorio de las moléculas en un líquido o en un gas (o, muy lentamente, en un sólido).

Difusión longitudinal (*longitudinal diffussion*) Difusión de moléculas de soluto en la dirección del movimiento del eluyente en una columna cromatográfica.

Digestión (*digestion*) Proceso en el que un precipitado se deja en presencia de una solución madre (generalmente caliente) para favorecer la recristalización y crecimiento de las partículas más pequeñas. Se obtienen así precipitados más puros y fáciles de filtrar. También se refiere a los tratamientos químicos en los que una sustancia se descompone a fin de transformar el analito en una forma apropiada para su determinación.

Diodo (*diode*) Dispositivo semiconductor que consiste en una unión *p-n* a través de la cual la corriente sólo puede pasar en un sentido. La corriente circula cuando el material tipo *n* se conecta al polo negativo de la fuente de corriente, y el material tipo *p* se conecta al polo positivo, con objeto de que pueda circular corriente debe aplicarse una tensión suficiente a fin de vencer la energía de activación necesaria para que se pongan en movimiento los portadores de cargas. Para los diodos de silicio, tal tensión es de alrededor de 0.6 V. Si se aplica en sentido opuesto una tensión suficientemente grande, denominada potencial de disrupción, la corriente circulará en el sentido contrario a través del diodo.

Dímero (*dimer*) Molécula formada por dos unidades idénticas.

Dismutación (*disproportionation*) Reacción en la que un elemento en un estado de oxidación genera productos que contienen este elemento en estado de oxidación menor y mayor. Por ejemplo. $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu(s)$.

Dispersión Véase amplitud de variación.

Dispersión (*dispersion*) En el caso de un prisma, tasa de cambio del índice de refracción con la longitud de onda, $dn/d\lambda$. Este término también se refiere a la separación de longitudes de onda contiguas por medio de un monocromador. En este contexto, también se denomina dispersión *angular*.

Dispositivo acoplado a la carga (*charge coupled device*) Detector extremadamente sensible en el que la luz crea electrones y deficiencias electrónicas en un material semiconductor. Los electrones son atraídos a regiones cercanas a los electrodos positivos, donde se "almacenan" hasta el momento de ser contados. La cantidad de electrones en cada pixel (elemento de imagen) es proporcional a la cantidad de fotones que inciden en ese pixel.

Distribución a contracorriente (*countercurrent distribution*) Técnica en la que se utiliza una serie de extracciones por solvente para separar solutos entre sí.

Distribución de Boltzmann (*Boltzmann distribution*) Valor relativo de la población de dos estados en equilibrio térmico:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT}$$

donde N_i es la población del estado, g_i es la degeneración del estado, E_i es la energía del estado, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, en kelvins; el término degeneración se refiere al número de estados que tienen la misma energía.

Distribución de Gauss o curva normal (*Gaussian distribution or normal error curve*) Función que describe la distribución teórica con perfil de campana de las medidas cuando el error es aleatorio. El centro de la curva se sitúa sobre la media, y el ancho se caracteriza mediante la desviación estándard.

Distribución de Planck (*Planck distribution*) Ecuación que permite calcular la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro:

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right)$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, λ es la longitud de onda de la luz, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. M_λ es la potencia (en watts) por metro cuadrado de superficie y por metro de longitud de onda que irradia desde la superficie. La integral $\int_{\lambda 1}^{\lambda 2} M_\lambda d\lambda$ indica la potencia emitida por una unidad de área en el intervalo de longitud de onda que abarca desde λ_1 hasta λ_2.

Doble capa (*double layer*) Región heterogénea que consiste en una superficie cargada y una región de solución con carga opuesta adyacente a la superficie.

Doble capa eléctrica (*electric double layer*) Región que comprende la superficie cargada de una partícula y la atmósfera iónica de carga opuesta que la envuelve en solución.

Dureza (*hardness*) Concentración total de iones alcalinotérreos en agua natural. Se expresa como cantidad de $CaCO_3$ (en mg) equivalente a la misma cantidad de moles de cationes alcalinotérreos por litro de agua.

Dureza permanente (*permanent hardness*) Componente de la dureza del agua no debido a bicarbonatos alcalinotérreos disueltos. Esta dureza permanece en el agua después de la ebullición.

Dureza temporal (*temporary hardness*) Componente de la dureza del agua debido a bicarbonatos alcalinotérreos disueltos. Es temporal porque la ebullición hace que éstos precipiten como carbonatos.

E^0 Potencial estándar (normal) de reducción.

$E^{0\prime}$ Potencial estándar de reducción efectivo a pH 7 (o a cualquier otra condición especificada).

Ecuación de Arrhenius (*Arrhenius equation*) Relación empírica entre la constante de velocidad, k, de una reacción química y la temperatura, T, en kelvins: $k = Be^{-\Delta G/RT}$, donde R es la constante de los gases, $\Delta G^\ddagger$ tiene dimensiones de energía y se toma como la energía de activación de una reacción química, y B es una constante que se denomina factor preexponencial. Esta ecuación se expresa más comúnmente en la forma $k = Ae^{-E_a/RT}$ donde E_a se llama energía de activación.

Ecuación de corriente-sobrepotencial (*current-overpotential equation*) Relación entre la corriente y el sobrepotencial en un proceso redox que se produce en un electrodo.

Ecuación de Debye-Hückel ampliada Véase Ecuación de Debye-Hückel.

Ecuación de Debye-Hückel (*Debye-Hückel equation*) Permite calcular el coeficiente de actividad (γ) en función de la fuerza iónica (μ). La ecuación de Debye-Hückel ampliada, aplicable hasta fuerzas iónicas aproximadas de 0.1 M, es $\log\lambda = [-0.51z^2\sqrt{\mu}]\ [1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)]$, donde z es la carga iónica y α es el radio hidratado efectivo, expresado en pm.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch (*Henderson-Hasselbalch equation*) Expresión logarítmica de la constante de acidez:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Ecuación de Nernst (*Nernst equation*) Relaciona la diferencia de potencial de cada celda con las actividades de reactivos y productos:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

donde R es la constante universal de los gases, T, es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, Q es el cociente de reacción y n es el número de electrones intercambiados en la ecuación de la reacción balanceada.

Ecuación de van Deemter (*van Deemter equation*) Describe la dependencia de la altura equivalente de plato teórico respecto a la velocidad de elución: AEPT = A + Bν + Cν.

EDTA (ácido etilendiaminotetracético) (*ethylenediaminetetraacetic acid*) El compuesto $(HO_2CCH_2)_2NHC_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, reactivo más ampliamente utilizado en las titulaciones complejométricas. Forma complejos 1:1 virtualmente con todos los cationes con carga de 2 o más.

Efecto de carga (*charge effect*) Con respecto a la fuerza de ácidos y bases, es la repulsión entre H^+ y una carga positiva de la misma molécula. También puede referirse a la atracción entre H^+ y una carga negativa. Una carga positiva en una molécula incrementa la acidez, y una carga negativa la reduce.

Efecto de ion común (*common ion effect*) Ocurre cuando una sal se disuelve en una solución que ya contiene uno de los iones liberados por la sal. La solubilidad de la sal es menor que si no estuviera presente dicho ión. Es una aplicación del principio de Le Châtelier.

Efecto de resonancia (*resonance effect*) Contribución a una propiedad física que hace la deslocalización de los electrones a través de los orbitales de pi de una molécula.

Efecto Doppler (*Doppler effect*) Fenómeno consistente en que una molécula que se desplaza hacia una fuente de radiación se encuentra sometida a una frecuencia mayor que otra que se aleja de la misma fuente.

Efecto inductivo (*inductive effect*) Atracción de los electrones por un elemento electronegativo a través del conjunto de enlaces sigma de una molécula.

Efecto nivelador (*leveling effect*) El ácido de mayor fuerza que puede existir en solución es la forma protonada del solvente. Cualquier ácido que tenga más fuerza que esta especie donará su protón al solvente y será nivelado a la fuerza del ácido conjugado del mismo solvente, de manera similar, la base de mayor fuerza que puede existir en un solvente es su forma desprotonada (base conjugada).

Efecto piezoeléctrico (*piezoelectric effect*) Creación de cargas eléctricas en la superficie de ciertos cristales cuando se les somete a presión. Por el contrario, la aplicación de una diferencia de potencial puede provocar deformaciones en el cristal.

Efecto piroeléctrico (*pyroelectric effect*) Cambio en la polarización de un material ferroeléctrico con la temperatura.

Efecto quelato (*chelate effect*) Observación de que un único ligando multidentado forma complejos metálicos más estables que los formados con varios ligandos monodentados que tienen el mismo átomo ligando.

Efervescencia (*effervescence*) Liberación rápida de gas, con formación de burbujas y siseo.

Eflorescencia (*efflorescence*) Propiedad consistente en que la superficie externa o toda la masa de una sustancia se pulveriza debido a la pérdida de agua de cristalización.

EfluenteVéase eluato.

Einstein (*einstein*) Unidad que comprende un mol de protones.

Electrodo (*electrode*) Dispositivo sobre o a través del cual circulan electrones hacia o desde especies químicas implicadas en una reacción redox.

Electrodo auxiliar (*auxiliary electrode*) Aquel que, asociado con el electrodo de trabajo, permite que circule la corriente en una electrólisis.

Electrodo combinado (*combination electrode*) Electrodo de vidrio con un electrodo de referencia concéntrico en el mismo cuerpo.

Electrodo compuesto (*compound electrode*) Electrodo selectivo de iones que consiste en un electrodo ordinario envuelto por una barrera con permeabilidad selectiva al analito de interés. Otras veces, la barrera o membrana puede transformar el analito externo en una especie diferente, a la que es sensible el electrodo interno.

Electrodo de calomel (*calomel electrode*) Electrodo de referencia de uso común cuyo funcionamiento se basa en la semirreacción $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.

Electrodo de calomel saturado, E.C.S. (*saturated calomel electrode, S.C.E.*) Electrodo de calomel saturado con KCl. La semirreacción de electrodo es $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2Cl^-$.

Electrodo de carbono vitrificado (*glassy carbon electrode*) Electrodo inerte de carbono, impermeable al gas y especialmente adecuado para su uso como ánodo. Se piensa que la estructura isotrópica (igual en todas direcciones) consiste en tiras entremezcladas de carbono tipo grafito, con algunos enlaces cruzados.

Electrodo de Clark (*Clark electrode*) Aquél que permite determinar por amperometría la concentración de oxígeno disuelto.

Electrodo de disco giratorio (*rotating disk electrode*) Electrodo accionado por un motor y que tiene una carga plana lisa en contacto con la solución. La rápida convección creada por el giro continuamente lleva analito nuevo a la superficie del electrodo. El electrodo de Pt es especialmente adecuado para estudiar procesos anódicos, en los cuales un electrodo de mercurio se oxidaría con demasiada facilidad.

Electrodo de gota de mercurio (*dropping-mercury electrode*) Aquél que suministra gotas de Hg renovadas periódicamente a una celda polarográfica.

Electrodo de gota de mercurio suspendida (*hanging-drop electrode*) Aquél que tiene una gota estacionaria de Hg; se utiliza para análisis por redisolución anódica.

Electrodo de plata-cloruro de plata (*silver-silver chloride electrode*) Electrodo de referencia usual constituido por un alambre de plata recubierto con una pasta de AgCl y sumergido en una solución saturada con AgCl y (generalmente) KCl. La semirreacción es $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$.

Electrodo de referencia (*reference electrode*) Aquél que mantiene un potencial constante respecto al cual puede medirse el potencial de una semicelda.

Electrodo de superficie modificada (*surface-modified electrode*) Electrodo cuya superficie ha sufrido modificaciones por reacciones químicas. Por ejemplo, sustancias electroactivas que reaccionan específicamente con ciertos solutos pueden unirse químicamente al electrodo.

Electrodo de vidrio (*glass electrode*) Aquél que tiene una delgada membrana de vidrio a través de la cual se desarrolla una diferencia de potencial que depende del pH. La diferencia de potencial (y, por lo tanto, el pH) se mide con un par de electrodos de referencia situados a cada lado de la membrana.

Electrodo estándar de hidrógeno Véase Electrodo normal de hidrógeno.

Electrodo indicador (*indicator electrode*) Aquél cuyo potencial depende de la actividad de una o más especies en contacto con el electrodo.

Electrodo no polarizable (*nonpolarizable electrode*) Aquél cuyo potencial permanece casi constante, aun cuando circule corriente, por ejemplo un electrodo de calomel.

Electrodo normal de hidrógeno, E.N.H. (*standard hydrogen electrode, S.H.E. or normal hydrogen electrode N.H.E.*) Aquél en el que se hace burbujear $H_2(g)$ sobre una superficie catalítica de Pt en contacto con H^+ acuoso. Las actividades de H^+ y de H_2 son ambas unitarias en el electrodo normal hipotético. La reacción de celda es $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$.

Electrodo polarizable (*polarizable electrode*) Aquél cuyo potencial puede cambiar rápidamente cuando por él circula una pequeña corriente. Son ejemplos los alambres de Pt o de Ag.

Electrodo selectivo de iones (*ion-selective electrode*) Aquél cuyo potencial depende selectivamente de la concentración de un ion particular en la solución.

Electrodo selectivo de iones con intercambiador líquido (*liquid-based ion-selective electrode*) Aquél en el que una membrana hidrófoba separa un electrodo de referencia interno de la solución del analito. La membrana se satura con un intercambiador líquido de iones disuelto en un solvente no polar. El equilibrio de intercambio iónico del analito establecido entre el líquido intercambiador de iones y la solución acuosa origina el potencial del electrodo.

Electrodo selectivo de iones de estado sólido (*solid-state ion-selective electrode*) Tipo de electrodo selectivo de iones que tiene una membrana sólida constituida por un cristal de una sal inorgánica. El equilibrio de intercambio iónico entre la solución y la superficie del cristal da por resultado el potencial de equilibrio.

Electroforesis (*isoelectric focusing*) Técnica en la que una muestra que contiene moléculas polipróticas se somete a un campo eléctrico intenso en un medio donde existe un gradiente de pH. Cada especie emigra hasta alcanzar la región correspondiente a su pH isoeléctrico. En esta región la molécula no posee carga neta. Interrumpe su emigración y permanece concentrada en una banda estrecha.

Electrólisis (*electrolysis*) Proceso en el cual el paso de una corriente eléctrica induce una reacción química.

Electrólisis a corriente constante (*constant-current electrolysis*) Electrólisis en la que una corriente constante circula entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Dado que para la corriente siga circulando con la misma intensidad es preciso que entre los electrodos aumente la diferencia de potencial, éste es el tipo menos selectivo de electrólisis.

Electrólisis a potencial controlado (*controlled-potential electrolysis*) Técnica para la reducción (o la oxidación) selectiva en la cual la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia se mantiene constante.

Electrólisis a potencial (tensión) constante (*constant-voltage electrolysis*) Electrólisis en la que se mantiene constante la tensión entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Es menos selectiva que la electrólisis a potencial controlado, puesto que la tensión del electrodo de trabajo aumenta constantemente a medida que cambian el potencial óhmico y el sobrepotencial.

Eléctrolito (*electrolyte*) Sustancia que produce iones cuando se disuelve.

Electrólito débil (*weak electrolyte*) Aquél que se disocia parcialmente en sus iones cuando se disuelve.

Electrólito fuerte (*strong electrolyte*) Aquél que se disocia completamente en sus iones cuando se disuelve.

Electrólito soporte o de fondo (*supporting electrolyte*) Sal inerte que se añade en concentración alta a la mayoría de las soluciones sometidas a mediciones voltamperométricas (como polarografía). El electrólito soporte lleva la mayor parte de la corriente de migración de iones, y por lo tanto reduce hasta un valor despreciable la electromigración de la especie electroactiva. El electrólito también reduce la resistencia de la solución.

Electrón de conducción (*conduction electron*) Electrón relativamente libre de moverse en un sólido y establecer corriente eléctrica. En un semiconductor, las energías de los electrones de conducción son superiores a las de los electrones de valencia, confinados a las uniones químicas. La energía que separa las bandas de valencia y de conducción se llama banda prohibida.

Electroquímica (*electrochemistry*) Uso de mediciones eléctricas en un sistema químico para fines analíticos. También se refiere al empleo de la electricidad para realizar una reacción química, o al uso de una reacción quimica para producir electricidad.

Eluato o efluente (*eluate or effluent*) Lo que sale de una columna cromatográfica.

Elución (*elution*) Proceso que consiste en hacer pasar un líquido o un gas por una columna cromatográfica.

Elución en gradiente (*gradient elution*) Cromatografía en la cual la composición de la fase móvil varía progresivamente para incrementar la fuerza eluotrópica del solvente.

Elución isocrática (*isocratic elution*) Cromatografía en la que se utiliza un sólo solvente como fase móvil.

Eluyente (*eluent*) Solvente que se introduce en una columna cromatográfica.

Emisión estimulada (*stimulated emission*) Emisión de un fotón inducida por el paso de otro fotón de la misma longitud de onda.

Emisividad (*emissivity*) Cociente de la emisión irradiada por un objeto real entre la emisión de cuerpo negro a la misma temperatura.

Empuje aerostático (*buoyancy*) Ocurre cuando un objeto se pesa en el aire y la masa observada es menor que la masa real debido a que el objeto desalojó del platillo de la balanza un volumen de aire igual a su propio volumen.

Enantiómeros (*enantiomers*) Isómeros que son la imagen en el espejo uno de otro.

Energía de activación (*activation energy*) Energía reque-

rida en un proceso para superar la barrera que de otro modo impide que el proceso se realice.

Energía libre de Gibbs (*Gibbs free energy*), *G* El cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) para cualquier proceso realizado a temperatura constante se relaciona con los cambios de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) mediante la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, donde T es la temperatura absoluta. Un proceso es espontáneo (favorable termodinámicamente) cuando ΔG es negativo.

Enlace cruzado (*crosslinking*) Unión covalente entre cadenas de un polímero.

Ensanchamiento por efecto de presión (*pressure broadening*) En espectroscopia, ensanchamiento de las líneas debido a colisiones entre moléculas.

Entalpía de hidratación (*enthalpy of hydration*) Calor liberado cuando una especie gaseosa se transfiere al agua.

Entropía (*entropy*) Medida del "desorden" de una sustancia.

Enzima (*enzyme*) Proteína que cataliza una reacción química.

Equilibrio (*equilibrium*) Estado en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, de manera que las concentraciones de todas las especies permanecen constantes.

Equilibrio de Donnan (*Donnan equilibrium*) Fenómeno consistente en que los iones de la misma carga que los unidos a una resina de intercambio iónico son repelidos por ésta. Así, los aniones no penetran fácilmente en una resina intercambiadora de cationes, y los cationes se encuentran en una situación similar frente a una resina intercambiadora de aniones.

Equilibrio de intercambio iónico (*ion-exchange equilibrium*) Equilibrio que implica la sustitución de un catión por otro o de un anión por otro. Generalmente, en estas reacciones los iones están unidos por fuerzas electrostáticas.

Equivalente (*equivalent*) Para una reacción redox, cantidad de reactivo que puede ceder o aceptar un mol de electrones. Para una reacción ácido-base, es la cantidad de reactivo que puede ceder o aceptar un mol de protones.

Error ácido (*acid error*) Se produce en soluciones fuertemente ácidas, en las que los electrodos de vidrio tienden a indicar valores de pH demasiado elevadas.

Error alcalino (*alkaline error*) Se produce cuando un electrón de vidrio para determinar el pH se coloca en una solución fuertemente básica que contiene una concentración muy pequeña de H^+ y una muy grande de iones Na^+. El electrodo empieza a responder al Na^+ como si éste fuera H^+, de forma que la lectura de pH es menor que el pH verdadero.

Error aleatorio o indeterminado (*random error or indeterminate error*) Tipo de error que puede ser positivo o negativo y no puede eliminarse, debido a las limitaciones inevitables de las mediciones físicas.

Error determinado Véase **Error sistemático.**

Error de indicador (*indicator error*) Diferencia entre el punto final obtenido con el indicador y el punto de equivalencia.

Error de titulación (*titration error*) Causado por la diferencia entre el punto final observado y el punto de equivalencia de la reacción.

Error indeterminado Véase **Error aleatorio.**

Error sistemático o determinado (*systematic error or determinate error*) Tipo de error debido a factores del procedimiento o instrumentales que hacen que el valor de una medición sea sistemáticamente alto o bajo. En principio, este tipo de error puede identificarse y corregirse.

Especie electroactiva (*electroactive species*) Cualquier especie que puede oxidarse o reducirse en un electrodo.

Espectro de absorción (*absorption spectrum*) Gráfica de la absorbancia o la transmitancia de la luz en función de la longitud de onda, de la frecuencia o del número de onda.

Espectro de emisión (*emission spectrum*) Gráfica de la intensidad de luminiscencia en función de la longitud de onda de luminiscencia (o de la frecuencia o del número de onda), obtenida cuando se utiliza una longitud de onda fija para la excitación.

Espectro de excitación (*excitation spectrum*) Gráfica de la luminiscencia (medida a una longitud de onda fija) en función de la frecuencia o de la longitud de onda de excitación. Corresponde muy cerca a un espectro de absorción, debido a que la luminiscencia suele ser proporcional a la absorbancia.

Espectrofotometría (*spectrophotometry*) En un sentido amplio, cualquier método en el que se utiliza luz para medir concentraciones químicas.

Espectrofotómetro (*spectrophotometer*) Dispositivo utilizado para medir la absorción de la luz. Consta de una fuente de luz, un selector de longitud de onda (monocromador) y un dispositivo para detectar la luz.

Espectrógrafo de masa (*mass spectrograph*) Equipo en el que una muestra se bombardea con electrones para producir fragmentos moleculares cargados que se separan a continuación conforme a su masa en un campo magnético.

Espectroscopia de absorción atómica (*atomic absorption spectroscopy*) Técnica en la cual se utiliza la absorción de luz por los átomos gaseoso libres en una flama o en un horno para determinar la concentración de átomos.

Espectroscopia de emisión atómica (*atomic emission spectroscopy*) Técnica que se vale de la emisión de radiación electromagnética por átomos excitados térmicamente en una flama o en un horno para determinar la concentración de átomos.

Espectroscopia de emisión por descarga eléctrica (*electric discharge emission spectroscopy*) Técnica en la cual la atomización y la excitación son estimuladas por un arco eléctrico, una chispa o una descarga de microondas.

Espectroscopía de fluorescencia atómica (*atomic fluorescence spectroscopy*) Técnica en la cual se excitan átomos por medio de luz para que experimenten transiciones electrónicas, y se observa fluorescencia perpendicular al haz incidente.

Estado basal o fundamental (*ground state*) Estado de un átomo o de una molécula en el que su energía es mínima.

Estado estándar (*standard state*) Al escribir constantes de equilibrio, el estado estándar de un soluto es 1 M, y el de un gas es 1 atm. Se considera que los sólidos y líquidos puros están en el estado estándar.

Estado singulete (*singlet state*) Aquél en que todos los espines de los electrones están pareados.

Estado triplete (*triplet state*) Estado electrónico en el que se tienen dos electrones no pareados.

Estado excitado (*excited state*) Cualquier estado de un átomo o molécula que tiene más energía que el mínimo posible.

Estandarización o normalización (*standarization*) Proceso en el que se determina la concentración de un reactivo mediante su reacción estequiométrica con una cantidad conocida de otro reactivo.

Estudio sistemático del equilibrio (*systematic treatment of equilibrium*) Método en el que se utilizan el balance de cargas, el(los) de masa y los equilibrios para definir completamente la composición del sistema.

Exactitud (*accuracy*) Medida de la proximidad entre un valor medido y el valor "verdadero".

Exitancia (*exitance*) Potencia por unidad de área irradiada desde la superficie de un objeto.

Extracción (*extraction*) Proceso en el que un soluto se pone en equilibrio entre dos fases, generalmente con el propósito de separar solutos entre sí.

Extracción líquido-líquido (*solvent extraction*) Método en el que una especie química se transfiere de una fase a otra. Se utiliza para separar los componentes de una mezcla.

Factor de capacidad (*capacity factor*), k En cromatografía, tiempo de retención corregido de un pico dividido entre el tiempo requerido por la fase móvil para atravesar la columna. También es el cociente del tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria entre el tiempo que pasa y en fase móvil. Se llama también *factor de retención y relación de capacidad*.

Factor de respuesta (*response factor*) Factor determinado empíricamente que mide la respuesta de un detector a un compuesto dado. Suele utilizarse en cromatografía de gases para determinar la cantidad de sustancia problema respecto a un patrón interno.

Factor de retención Véase **Factor de capacidad.**

Fase estacionaria (*stationary phase*) En cromatografía, es la fase que no se desplaza a lo largo de la columna.

Fase móvil (*mobile phase*) En cromatografía, fase que recorre toda la longitud de la columna.

Fase químicamente ligada (*bonded phase*) En CLAR, fase líquida estacionaria unida covalentemente al soporte sólido.

Fibra óptica (*optical fiber*) Fibra que conduce luz por reflexión interna total, debido a que el núcleo transparente tiene mayor índice de refracción que el recubrimiento.

Filtración en gel o cromatografía de permeación en gel Véase **Cromatografía de exclusión molecular.**

Filtrado (*filtrate*) Líquido que atraviesa un filtro.

Filtro de interferencia (*interference filter*) Filtro que transmite una banda específica de longitudes de onda y refleja las demás. La luz transmitida interfiere constructivamente dentro del filtro, mientras que la luz que se refleja interfiere destructivamente.

Filtro pasabanda (*band pass filter*) Filtro que permite el paso de una banda de longitudes de onda, pero que absorbe o refleja el resto de las longitudes de onda.

Finos (*fines*) Partículas muy pequeñas de la fase estacionaria en cromatografía. Es deseable eliminar los finos antes de empacar una columna, debido a que retardan la circulación del solvente.

Fluido supercrítico (*supercritical fluid*) Un fluido por encima de su temperatura crítica.

Fluorescencia (*fluorescence*) Proceso en el que una molécula emite un fotón poco tiempo después de absorber otro fotón (10^{-9} – 10^{-4} s). Se debe a la transición entre estados de la misma multiplicidad de espín.

Formación de colas (*tailing*) Característica de una banda de elución cromatográfica asimétrica en la cual la última parte de la banda se alarga. A menudo resulta de la adsorción de un soluto en algunos sitios más activos de la fase estacionaria.

Formalidad (*formality*), F Lo mismo que **concentración formal.**

Fosfolípido (*phospholipid*) Molécula con una cabeza polar que contiene fosfato y una larga cola de hidrocarburo (lipídica).

Fosforescencia (*phosphorescence*) Emisión de luz durante la transición entre diferentes estados de multiplicidad de espín (p. ej. triplete → singulete).

Fotómetro de flama (*flame photometer*) Dispositivo en el que se utilizan la emisión atómica por una flama y un fotómetro de filtro para cuantificar Li, Na, K y Ca en muestras líquidas. Se usa ampliamente en laboratorios clínicos.

Fotón (*photon*) "Partícula" de radiación electromagnética (puede ser visible o no) que lleva energía $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación.

Fototubo (*phototube*) Tubo de vacío con cátodo fotoemisor. La corriente eléctrica que circula entre el cátodo y el ánodo es proporcional a la intensidad de la luz que incide en el cátodo.

Fracción asociada (*fraction of association*), α En el caso de la reacción de una base (B) con agua, es la fracción de la base en la forma BH^+.

Fracción disociada (*fraction of dissociation*), α En el caso de la disociación de un ácido (HA), es la fracción del ácido en la forma A^-.

Fracción molar (*mole fraction*) Número de moles de una sustancia en una mezcla dividido entre el número total de moles de todos los constituyentes presentes.

Frecuencia (*frequency*) Número de oscilaciones por segundo de una onda.

Fuerza eluotrópica (*eluent strength*) Medida de la energía de adsorción de un solvente sobre la fase estacionaria en cromatografía. A mayor fuerza eluotrópica, con mayor rapidez eluye el solvente los solutos de la columna.

Fuerza iónica (*ionic strength*), μ Se expresa como $\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, donde c_i es la concentración del i-ésimo ion en solución y z_i es la carga que lleva dicho ion. La sumatoria se aplica a todos los iones en la solución, incluyendo aquellos iones cuyos coeficientes de actividad son los que se desea calcular.

Fugacidad (*fugacity*) Actividad de un gas. Para los gases, el coeficiente de actividad se denomina **coeficiente de fugacidad.**

Función de acidez de Hammett (*Hammett acidity function*), H_0 Se utiliza para medir la acidez de soluciones no acuosas o de soluciones concentradas de ácidos fuertes.

Función p (*p function*) Logaritmo (de base 10) negativo de una cantidad: $pX = -\log X$.

Fundente (*flux*) Sustancia usada como medio para realizar una fusión.

Fusión (*fusion*) Proceso en el que una sustancia que de otra forma sería insoluble se disuelve en una sal fundida como Na_2CO_3, Na_2O_2 o KOH. En cuanto la sustancia está disuelta, la mezcla fundida se deja enfriar, se disuelve en una solución acuosa y se analiza.

Gasto lineal (*linear flow rate*) En cromatografía, distancia que recorre la fase móvil por unidad de tiempo.

Gasto volumétrico (*volume flow rate*) En cromatografía, volumen de fase móvil eluida de la columna por unidad de tiempo.

Gel (*gel*) Partículas de fase estacionaria para cromatografía, como el Sephadex o la poliacrilamida, las cuales son suaves y flexibles.

Gendarme o varilla policía (*rubber policeman*) Varilla de vidrio provista en un extremo de una pieza de goma aplastada. La goma sirve para desprender las partículas sólidas adheridas a las superficies de vidrio en el análisis gravimétrico.

Globar (*globar*) Fuente de radiación infrarroja hecha de una cerámica como el carburo de silicio, que se calienta por medio del paso de electricidad.

Gráfica de Gran (*Gran plot*) Gráfica del tipo $V_b \cdot 10^{-pH}$ en función del volumen, que se utiliza para hallar el punto final de una titulación.

Gráfica de Scatchard (*Scatchard plot*) Representación utilizada para hallar la constante de equilibrio de una reacción como $X + P \rightleftharpoons PX$. Es la gráfica de [PX]/[X] en función de [PX], o cualesquiera funciones proporcionales a estas cantidades. El valor absoluto de la pendiente de la recta obtenida es igual a la constante de equilibrio.

"Gravedad específica" Véase **Densidad relativa**

Hertz, Hz Unidad de frecuencia; equivale a s^{-1}.

Heterogéneo (*heterogeneous*) De composición no uniforme.

Hidrófilo (*hydrophilic*) Que es soluble en agua o atrae el agua hacia su superficie.

Hidrófobo (*hydrophobic*) Que es insoluble en agua o la repele de su superficie.

Hidrólisis (*hydrolysis*) "Reacción con agua". La reacción $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ se denomina frecuentemente hidrólisis de una base.

Higroscópico (*hygroscopic*) Que absorbe agua de la atmósfera con facilidad.

Homogéneo (*homogeneous*) Que tiene la misma composición en todas sus partes.

Horno de grafito (*graphite furnace*) Cilindro hueco de grafito que puede calentarse hasta 2 500 K a fin de descomponer y atomizar una muestra para espectroscopía atómica.

HPLC Véase **Cromatografía de líquidos de alta resolución.**

Hueco o vacante (*hole*) Ausencia de un electrón en un semiconductor. Cuando un electrón vecino se desplaza hacia el hueco, deja a su vez otro hueco en el sitio que ocupaba. De esta manera, un hueco puede desplazarse por un sólido de la misma manera en que lo hace un electrón.

Impurificante o dopante (*dopant*) Cuando se agrega una pequeña cantidad de la sustancia B a la sustancia A se dice que B es un impurificante para A. El impurificante modifica las propiedades de A.

Incertidumbre absoluta (*absolute uncertainty*) Expresión del margen de incertidumbre asociado a una medida. El error absoluto también puede referirse a la diferencia entre un valor medido y el valor "verdadero".

Incertidumbre relativa (*relative uncertainty*) Incertidumbre de una cantidad dividida entre el valor de esta última. Suele expresarse como porcentaje de la cantidad medida.

Incineración (*charring*) En un análisis gravimétrico, el precipitado (y el papel filtro) se secan primero cuidadosamente. Luego, el papel filtro se *incinera* a una temperatura intermedia para destruirlo sin dejar que se inflame. Finalmente el precipitado se calcina a alta temperatura para convertirlo en su forma analítica.

Inclusión (*inclusion*) Impureza que ocupa sitios en una red cristalina.

Indicador (*indicator*) Compuesto con una propiedad física (generalmente el color) que cambia bruscamente

en la vecindad del punto de equivalencia de una reacción química.

Indicador de adsorción (*adsorption indicator*) Se utiliza en las titulaciones por precipitación: se adsorbe en la superficie de un precipitado y cambia de color cuando la carga superficial del precipitado se modifica en el punto de equivalencia.

Indicador de ion metálico o metalcrómico (*metal ion indicator*) Compuesto cuyo color cambia cuando se une a un ion metálico.

Indicador redox (*redox indicator*) Compuesto cuyos diferentes estados de oxidación tienen colores distintos, los cuales se utilizan para hallar el punto final de las titulaciones redox. El potencial del par redox del indicador debe ser tal que el cambio de color ocurra en la vecindad del potencial del punto de equivalencia de la reacción de titulación.

Índice de Kovats (*Kovats index*) En cromatografía, índice de retención que se obtiene comparando el tiempo de retención de una sustancia problema con el de alcanos lineales eluidos antes y después que dicha sustancia.

Indice de refracción (*refractive index*) La velocidad de la luz en cualquier medio es c/n, donde c es el valor en el vacío y n es el índice de refracción en el medio. El índice de refracción también permite conocer el ángulo de desviación del haz de luz cuando éste pasa de un medio a otro. La ley de Snell $n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} \theta_2$, donde n_i es el índice de refracción de cada medio y θ_i es el ángulo medido con respecto a la normal en el punto de incidencia entre los dos medios.

Índice de retención (*retention index*) En cromatografía, el índice de retención de Kovats es una escala logarítmica que relaciona los tiempos de retención de una sustancia con los de alcanos lineales.

Intensidad radiatoria Véase **Potencia radiante.**

Interacción alostérica (*allosteric interaction*) Efecto producido en una parte de una molécula a causa de una reacción química o un cambio conformacional en otra parte de la molécula.

Intercambiador aniónico (*anion exchanger*) Intercambiador de iones con grupos cargados positivamente unidos al soporte. Pueden unirse reversiblemente a los iones.

Intercambiador catiónico (*cation exchanger*) Intercambiador de iones que contiene grupos de carga negativa unidos por enlaces covalentes al soporte. Puede fijar reversiblemente los cationes.

Interferencia (*interference*) Cambio de señal en el análisis de una sustancia debido a la presencia de otra sustancia.

Interferencia de ionización (*ionization interference*) En espectroscopía atómica, disminución de la intensidad de la señal debido a la ionización de los átomos del analito.

Interferencia espectral (*spectral interference*) En espectroscopía atómica, se trata de cualquier proceso que afecte la intensidad de la luz a la longitud de onda de trabajo. Se debe a la presencia de sustancias que absorben, dispersan o emiten luz cuya longitud de onda es igual a la de trabajo.

Interferencia química (*chemical interference*) En espectroscopía atómica, cualquier tipo de reacción química que reduce la eficiencia de la atomización.

Interferograma (*interferogram*) Gráfica de la intensidad de la luz en función de su retardo (o del tiempo) correspondiente a la radiación que emerge de un interferómetro.

Interferómetro (*interferometer*) Dispositivo que posee un divisor de haz, un espejo fijo y otro móvil que separa la luz incidente en dos haces que interfieren entre sí. El grado de interferencia depende de la diferencia de recorrido de los dos haces.

Interpolación (*interpolation*) Estimación del valor de una cantidad que se sitúa entre dos valores conocidos.

Interpolación lineal (*linear interpolation*) Procedimiento para interpolar en el que se supone que la variación de la magnitud de interés es lineal en el intervalo considerado. Por ejemplo, con base en la tabla siguiente

a	32	32.4	33
b	12.85	x	17.96

si se desea hallar el valor de b cuando $a = 32.4$, puede establecerse la proporción

$$\frac{32.4 - 32}{33 - 32} = \frac{x - 12.85}{17.96 - 12.85}$$

la cual da por resultado $x = 14.89$.

Intervalo de confianza (*confidence interval*) Intervalo de valores entre los que existe una probabilidad definida de que esté incluido el valor real.

Intervalo dinámico (*dynamic range*) Intervalo de concentración de analito en el cual un cambio de concentración da por resultado un cambio en la respuesta del detector.

Intervalo lineal (*linear range*) Intervalo de concentración en el cual el cambio en la respuesta del detector es proporcional al cambio en la concentración de analito.

Inversión de la población (*population inversion*) Condición necesaria para el funcionamiento de un laser, en la cual la población de un nivel energético excitado es mayor que la de un nivel inferior.

Inyección dividida (*split injection*) Se utiliza en cromatografía de gases para inyectar una pequeña fracción de muestra en la columna, y el resto se descarta.

Inyección sin división (*splitless injection*) Se utiliza en cromatografía de gases en columna capilar para análisis de trazas y cuantitativo. Toda la muestra en un solvente de bajo punto de ebullición se dirige hacia la columna, donde la muestra se concentra por atrapamiento del solvente (condensación de solutos por abajo de su intervalo de puntos de ebullición). Entonces se calienta la columna para iniciar la separación.

Inyección sobre la columna (*on-column injection*) Se utiliza en cromatografía de gases para colocar una muestra térmicamente inestable directamente sobre la columna sin calentamiento excesivo en un puerto de inyección. El soluto se condensa al principio de la columna por medio de baja temperatura, la cual se eleva para iniciar la cromatografía.

Ion acuo (*aquo ion*) Especie $M(H_2O)_n^{m+}$, constituida por el cation M y moléculas de agua fuertemente unidas.

Ion amonio (*ammonium ion*) *El* ion amonio es NH_4^+. *Un* ion amonio es cualquier ion del tipo RNH_3^+, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+ o R_4N^+, donde R es un sustituyente orgánico.

Ion amonio cuaternario (*quaternary ammonium ion*) Catión que tiene cuatro sustituyentes unidos a un átomo de nitrógeno; por ejemplo, el ion tetraetilamonio, $(CH_3CH_2)_4N^+$.

Ion complejo (*complex ion*) Nombre histórico para cualquier ion que contenga dos o más iones o moléculas que son estables por sí mismas; por ejemplo el $CuCl_2^-$ contiene $Cu^+ + 2Cl^-$.

Ion hidronio (*hydronium ion*), H_3O^+ Lo que se representa cuando se escribe H^+ (*aq*).

Ion piloto (*pilot ion*) En polarografía, un patrón interno.

Ionóforo (*ionophore*) Molécula cuya parte externa es hidrófoba y cuya parte interna es polar, de manera que puede rodear un ion y trasportarlo a través de una fase hidrófoba (como una membrana celular).

Jeringa (*syringe*) Instrumento con un cilindro calibrado en el que el líquido se aspira mediante un émbolo. El líquido es expulsado a través de una aguja al empujar el émbolo.

Joule, J Unidad SI de energía. Se requiere un joule para elevar en 0.24°C la temperatura de 1 mL de agua, para levantar 0.98 m una masa de un kilogramo en la superficie de la Tierra, o para desplazar una carga de un coulomb en una diferencia de potencial de un volt.

Kelvin, K Unidad de temperatura absoluta, definida de forma que la temperatura del agua en su punto triple (donde el agua, el hielo y el vapor coexisten en equilibrio) es igual a 273.16 K, y la temperatura del cero absoluto es 0 K.

Kieselguhr Término alemán para designar la diatomita o tierra de diatomeas, la cual se utiliza como soporte sólido en cromatografía de gases.

Kilogramo (*kilogram*), **kg** Masa de un cilindro patrón de Pt–Ir conservado en la Oficina Internacional de Pesos y Medidas en Sèvres, Francia.

Lámpara de arco de deuterio (*deuterium arc lamp*) Fuente de radiación ultravioleta de banda ancha. Una descarga eléctrica (una chispa) en gas deuterio hace que las moléculas de D_2 se disocien y emitan radiación de muchas longitudes de onda.

Lámpara de cátodo hueco (*hollow-cathode lamp*) Aquella que emite líneas estrechas de emisión atómica, características del elemento que constituye el cátodo.

Lámpara de tungsteno (*tungsten lamp*) Lámpara ordinaria en la cual la electricidad que pasa por un filamento de tungsteno calienta el alambre y hace que éste emita luz visible.

Laser (*laser*) Fuente de radiación monocromática coherente intensa. Se produce luz por la emisión estimulada de radiación a partir de un medio en el cual un estado excitado se ha llevado a una alta población. Coherencia significa que toda la luz que sale del laser tiene la misma fase.

Ley de acción de masas (*law of mass action*) Establece que para una reacción química $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, en el equilibrio se tiene $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$, donde $\mathcal{A}_i$ es la actividad de la i-ésima especie. Esta ley suele aplicarse de manera aproximada sustituyendo las actividades por las concentraciones.

Ley de Beer (*Beer's law*) La que relaciona la absorbancia (A) de una muestra con su concentración (c), la trayectoria recorrida (b) y la absortividad molar (ε): $A = \varepsilon bc$.

Ley de Ohm (*Ohm's law*) Establece que la corriente (I) en un circuito es proporcional a la diferencia de potencial (E) e inversamente proporcional a la resistencia (R): $I = E/R$.

Ley de Snell (*Snell's law*) Relaciona el ángulo de refracción (θ_2) con el de incidencia (θ_1) para la luz que pasa de un medio con índice de refracción n_1 a otro cuyo valor es n_2: n_1 sen $\theta_1 = n_2$ sen θ_2. Los ángulos se miden con respecto a la normal a la superficie de separación entre los dos medios.

Leyes de Faraday (*Faraday's laws*) Estas dos leyes establecen que el grado de avance de una reacción electroquímica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado en la celda. La masa de sustancia que reacciona es proporcional a su masa e inversamente proporcional al número de electrones que se requieren en la semirreacción.

Ley del desplazamiento de Wien (*Wien displacement law*) Fórmula aproximada para la longitud de onda ($\lambda_{máx}$) de la máxima emisión de cuerpo negro: $\lambda_{máx} \cdot T \approx hc/5k = 2.878 \times 10^{-3}$ m·K, donde T es la temperatura absoluta, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y k es la constante de Boltzmann. Es válida para $T > 100$ K.

Ligando (*ligand*) Átomo o grupo unido a un átomo central en una molécula. Este término se utiliza a menudo para designar cualquier grupo unido a alguna especie de interés.

Ligando hexadentado (*hexadentate ligand*) Aquel que forma enlaces con un catión metálico mediante seis átomos ligantes.

Ligando monodentado (*monodentate ligand*) Aquel que se une a un ion metálico mediante un sólo átomo.

Ligando multidentado (*multidentate ligand*) El que se une a un ion metálico mediante más de un átomo.

Límite de detección (*detection limit*) Concentración de un elemento que produce una señal igual a dos veces el nivel de ruido pico a pico de la línea de referencia.

Líquido sobrenadante (*supernatant liquid*) Líquido que queda arriba del sólido después de una precipitación. También denominado *sobrenadante*.

Litro (*liter*), **L** En 1964 se definió como exactamente igual a 1 000 cm^3.

Logaritmo (*logarithm*) El logaritmo de a es b si $10^b = a$.

Longitud de onda (*wavelength*) Distancia entre dos crestas sucesivas de una onda.

Lorentziana (*lorentzian*) Función analítica que se utiliza habitualmente para describir la forma de una banda en espectroscopía: amplitud $= A_{máx}\Gamma^2/[\Gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2]$, donde ν es la frecuencia (o el número de onda), ν_0 es la frecuencia (o el número de onda) del centro de la banda, Γ es la mitad del ancho a la altura media, y $A_{máx}$ es la amplitud máxima.

Lote (*lot*) Todo el material por analizar. Son ejemplos un frasco de reactivo, un lago o una carga de grava.

Luminiscencia (*luminescence*) Cualquier emisión de luz por una molécula.

Luz blanca (*white light*) Luz que contiene todas las longitudes de onda visibles.

Luz colimada (*collimated light*) Luz en la cual todos los rayos viajan en trayectorias paralelas.

Luz monocromática (*monochromatic light*) Luz de una sola longitud de onda (color).

Mantisa (*mantissa*) Parte de un logaritmo situada a la derecha del punto decimal.

Masa constante (*constant mass*) En análisis gravimétrico, el producto se calienta y luego se enfría hasta la temperatura ambiente en un desecador hasta que los valores de pesadas sucesivas se mantengan "constantes". No existe una definición estándar de "masa constante"; sin embargo, en los trabajos rutinarios, se toma sistemáticamente como ± 0.3 mg. La constancia suele estar limitada por la ganancia de humedad por la muestra durante el enfriamiento en el desecador y durante la pesada.

Material ferroeléctrico (*ferroelectric material*) Sólido que posee polarización eléctrica permanente (dipolo) en ausencia de un campo eléctrico externo. La polarización resulta del alineamiento de las moléculas en el sólido.

Material segregado (*segregated material*) Material cuya composición es diferente dependiendo de las regiones consideradas.

Matraz de Mariotte (*Mariotte flask*) Depósito que mantiene una presión hidrostática constante para la cromatografía de líquidos.

Matraz volumétrico (*volumetric flask*) Aquél que tiene cuello largo y delgado con una marca de aforo (enrase). Cuando el nivel del líquido coincide con dicha marca, el matraz contiene el volumen especificado de líquido.

Matriz (*matrix*) Medio en el que se encuentra el analito. En numerosos análisis, es preciso que los patrones se preparen en la misma matriz que las especies problema.

Máximo electrocapilar (*electrocapillary maximum*) Potencial al que la carga neta en una gota de mercurio de un electrodo de este tipo es nula (y la tensión superficial de la gota es máxima).

Mechero de premezcla (*premix burner*) En espectroscopía atómica de absorción, aquél en que la muestra se nebuliza y se mezcla simultáneamente con el combustible y el comburente antes de alimentar con ellos la flama.

Media (*mean*) Promedio aritmético de un conjunto de resultados.

Media geométrica (*geometric mean*) Para una serie de n mediciones cuyos valores son x_i, $[\Pi_i(x_i)]^{1/n}$.

Mediana (*median*) Para un conjunto de datos, aquel valor por encima y por debajo del cual se encuentra el mismo número de datos.

Mediador (*mediator*) En el caso de la electrólisis, molécula que se añade a una solución para transportar electrones desde el electrodo hacia una especie disuelta. Se utiliza cuando la especie de interés no reacciona directamente en el electrodo o cuando su concentración es tan pequeña que otro reactivo reacciona en su lugar.

Medidor de pH (*pH meter*) Potenciómetro muy sensible que se utiliza junto con un electrodo de vidrio para medir pH.

Membrana de intercambio iónico (*ion-exchange membrane*) Membrana que contiene grupos cargados unidos covalentemente. Los iones de carga opuesta a los de la membrana pueden penetrar libremente en ésta, pero los de misma carga tienden a ser excluidos de la membrana por las cargas propias de ésta.

Menisco (*meniscus*) Parte curva de la superficie de un líquido.

Método de adición de patrón (*standard addition method*) Técnica en la que se mide primero una señal analítica debida a una sustancia problema. Después se añade una cantidad conocida de la misma sustancia y se mide el incremento en la señal. Si se supone que la respuesta es lineal, es posible calcular la cantidad de sustancia que estaba inicialmente presente en la solución del problema.

Método de Job (*Job's method*) Véase **Método de variación continua.**

Método de variación continua (*method of continuous variation*) Procedimiento para hallar la estequiometría de un complejo y que consiste en preparar una serie de soluciones con diferentes relaciones metal-ligando. El valor del cociente al que se obtiene la máxima respuesta (como la absorbancia espectrofotométrica) permite obtener la estequiometría del complejo.

Metro (*meter*), **m** Se define como la distancia que recorre la luz en el vacío durante 1/299 792 458 de segundo.

Mezcla equimolar de compuestos (*equimolar mixture of compounds*) Aquella que contiene un número igual de moles de cada compuesto.

Micela (*micelle*) Agregado esférico de moléculas con cabezas polares o iónicas y colas no polares. Las colas se asocian entre sí en el centro de la esfera, y las cabezas forman la superficie en contacto con el solvente acuoso.

Microelectrodo (*microelectrode*) Electrodo en extremo pequeño, con diámetro de unos 10 μm. Puede introducirse en espacios muy reducidos, como las células vivas. Sus pequeños valores de corriente dan por resultado una baja pérdida óhmica, de manera que puede emplearse en medios resistivos no acuosos. Su baja capacitancia de doble capa permite modificar con rapidez su potencial, lo cual hace posible estudiar especies sumamente inestables.

Migración (*migration*) Movimiento de los iones en solución, inducido por fuerzas electrostáticas que resultan de aplicar un campo eléctrico.

Miscible (*miscible*) Término que se aplica a dos líquidos que forman una sola fase cuando se mezclan.

Modificador de matriz (*matrix modifier*) Sustancia que se añade a la muestra preparada para espectroscopía atómica de absorción con el fin de retardar la evaporación del analito hasta que la matriz está totalmente incinerada.

Mol (*mole*) Cantidad de sustancia que contiene tantas moléculas como átomos hay en 12 g de ^{12}C. Se tienen aproximadamente $6.022\,136\,7 \times 10^{23}$ moléculas por mol.

Molalidad (*molality*) Número de moles de soluto por kilogramo de solvente.

Molaridad (*molarity*), M Número de moles de soluto por litro de solución.

Molécula anfiprótica o anfolito (*amphiprotic molecule*) Aquella que puede actuar como donadora y como receptora de protones. La especies intermedias de los ácidos polipróticos son anfipróticas.

Molino de bolas (*ball mill*) Tambor de cerámica que se hace girar después de introducir en él esferas duras de cerámica y una muestra, a fin de pulverizar finamente esta última.

Monocromador (*monochromator*) Dispositivo (generalmente un prisma, un filtro o una rejilla) para seleccionar una banda estrecha de longitudes de onda de una luz policromática.

Mortero y pistilo (*mortar and pestle*) Un mortero es un recipiente resistente de cerámica o acero, en el cual una muestra sólida se pulveriza con un pistilo.

Movilidad (*mobility*) Velocidad terminal que alcanza un ion en un campo de 1 V/m. Velocidad = movilidad × campo.

Muestra al azar (*random sample*) Muestra bruta que se forma con porciones de todo el lote al azar.

Muestra bruta (*bulk sample*) Material tomado del lote que se analiza, y que suele elegirse de modo que sea representativo de todo el lote.

Muestra compuesta (*composite sample*) Muestra representativa preparada a partir de un material heterogéneo. Si el material consiste en regiones o partes distintas, la muestra está constituida por porciones de cada parte con cantidades relativas proporcionales al tamaño de cada parte.

Muestra de laboratorio (*laboratory sample*) Parte de la muestra bruta que se lleva al laboratorio para su análisis. Debe tener la misma composición que ésta.

Mull Dispersión fina de un sólido en aceite.

Nebulizador (*nebulizer*) En espectroscopía atómica de absorción, este dispositivo rompe las gotas de muestra líquida en gotas más finas que forman una neblina.

Nefelometría (*nephelometry*) Técnica en la que se mide la intensidad de la luz dispersada por una suspensión para determinar la concentración de partículas suspendidas.

Neutralización (*neutralization*) Proceso en el que se añade una cantidad estequiométricamente equivalente de ácido (o de base) a una base (o a un ácido).

No electrólito (*nonelectrolyte*) Sustancia que no se disocia en iones cuando se disuelve.

Normalidad (*normality*) Es n veces la molaridad de un reactivo redox, donde n es el número de electrones donados o recibidos por la especie de interés en la reacción química considerada. Para los ácidos y las bases, también es n veces la molaridad, pero n es el número de protones donados o recibidos por la especie.

Nucleación (*nucleation*) Proceso en el que las moléculas en solución se reúnen de manera aleatoria para formar pequeños agregados.

Número de onda (*wavenumber*), $\tilde{\nu}$ Recíproco de la longitud de onda, λ.

Número de oxidación o estado de oxidación (*oxidation state or oxidation number*) Artificio de cómputo que se utiliza para determinar el número de electrones ganados o perdidos por un átomo neutro cuando forma compuestos.

Oclusión (*occlusion*) Impureza que queda atrapada (a veces con solvente) en una cavidad que se forma en un cristal en crecimiento.

Onda anódica (*anodic wave*) En polarografía, señal de corriente que resulta de la oxidación del analito.

Onda catalítica (*catalytic wave*) La que se obtiene cuando el producto de una reacción polarográfica se regenera rápidamente por reacción con otra especie y la onda polarográfica se incrementa.

Onda polarográfica (*polarographic wave*) Curva sigmoidal que representa el incremento de la corriente en el transcurso de una reacción electroquímica en polarografía.

Orbital molecular (*molecular orbital*) Describe la distribución de un electrón en una molécula.

Ordenada al origen (*intercept*) Para una recta cuya ecuación es $y = mx + b$, el valor de b es la ordenada al origen. Es el valor de y cuando $x = 0$.

Osmolaridad (*osmolarity*) Expresión de la concentración que indica el número total de partículas (iones y moléculas) por litro de solución.

Oxidación (*oxidation*) Pérdida de electrones o aumento en el número de oxidación.

Oxidación previa (*preoxidation*) En algunas titulaciones redox, ajuste del grado de oxidación a un valor alto con el fin de realizar la titulación con un agente reductor.

Oxidante Véase **Agente oxidante.**

Papel filtro sin ceniza (*ashless filter paper*) Papel filtro tratado especialmente para que deje un residuo despreciable después de la calcinación. Se utiliza en el análisis gravimétrico.

Papel para pesar (*weighing paper*) Se utiliza como base sobre la que se coloca un reactivo sólido en una balanza. El papel tiene una superficie muy lisa que no retiene los sólidos cuando éstos se transfieren a un recipiente.

Par ácido-base conjugado (*conjugate acid-base pair*) Ácido y base que sólo difieren por la pérdida o ganancia de un solo protón.

Par iónico (*ion pair*) Anión y catión estrechamente asociados mediante fuerzas electrostáticas de atracción. En los solventes menos polares que el agua, los iones suelen encontrarse como pares de iones.

Par redox (*redox couple*) Par de especies relacionadas por la transferencia de electrones (p. ej. $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ o bien $MnO_4^-|Mn^{2+}$).

Paralaje (*parallax*) Desplazamiento aparente de un objeto cuando el observador cambia de posición. Ocurre cuando se efectúa la lectura de la escala de un instrumento desde un punto que no está situado en la perpendicular a la escala, de forma que la lectura aparente no corresponde al valor real.

Partículas microporosas (*microporous particles*) Tipo de fase estacionaria que se utiliza en CLAR y que consiste en partículas porosas de 5 a 10 μm de diámetro, con alta eficiencia y capacidad para separar solutos.

Partículas peliculares (*pellicular particles*) Tipo de fase estacionaria utilizada en cromatografía de líquidos. Poseen una delgada capa de líquido que recubre una partícula esférica, tienen alta eficiencia (baja AEPT), pero su capacidad es reducida.

Pascal, Pa Unidad de presión igual a 1 N/m². Una atmósfera corresponde a 101 325 Pa.

Patrón interno (*internal standard*) Cantidad conocida de una sustancia que se añade a una solución que contiene una cantidad desconocida de analito. La concentración del analito se mide en relación con la del patrón interno.

Patrón primario (*primary standard*) Reactivo que es suficientemente puro y estable para utilizarse en forma directa después de la pesada. La totalidad de la masa se considera reactivo puro.

Pendiente (*slope*) Para una recta cuya ecuación es $y = mx + b$, el valor de m es el de la pendiente. Para cualquier segmento de curva, es el cociente $\Delta y/\Delta x$.

Peptización (*peptization*) Se produce durante el lavado con agua destilada de algunos precipitados iónicos. La eliminación resultante de los iones que neutralizan las cargas individuales de las partículas, los cuales aseguran la cohesión entre éstas, hace que las partículas se desintegren y pasen a través del filtro con el líquido de lavado.

Peso atómico (*atomic weight*) Masa (expresada en gramos) de una cantidad de un elemento que contiene un número de átomos igual a la constante de Avogadro.

Peso equivalente (*equivalent weight*) Masa de sustancia que contiene un equivalente.

Peso fórmula, p.f. (*formula weight, F. W.*) Masa que corresponde a un mol de la fórmula química de una sustancia, por ejemplo, el peso fórmula de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ es la suma de las masas de cobre, sulfato y cinco moléculas de agua.

Peso molecular, P.M. (*molecular weight, M. W.*) Masa expresada en gramos de una sustancia que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro.

pH Se define como $pH = -\log \mathscr{A}_{H^+}$, donde $\mathscr{A}_{H^+}$ es la actividad de H^+. En la mayoría de las aplicaciones aproximadas, el pH se toma como $-\log[H^+]$.

pH isoeléctrico o punto isoeléctrico (*isoelectric pH or isoelectric point*) Aquel pH al cual la carga promedio de una especie poliprótica es nula.

pH isoiónico o punto isoiónico (*isoionic pH or isoionic point*) El pH de una solución pura de una molécula poliprótica neutra. Los únicos iones presentes son H^+, OH^- y los que provienen de la especie poliprótica.

pH-Stat Dispositivo que mantiene constante el pH de una solución inyectando de manera continua ácido o base (o generándolos electroquímicamente) para contrarrestar los cambios de pH.

Pila de Weston (*Weston cell*) Celda electroquímica extremadamente estable, basada en la reacción $Cd(s) + HgSO_4(aq) \rightleftharpoons CdSO_4(aq) + Hg(l)$. A menudo se utiliza para calibrar potenciómetros.

Pipeta (*pipet*) Tubo de vidrio calibrado para verter un volumen fijo o variable de líquido.

p*K* Logaritmo (de base 10) negativo de una constante de equilibrio: $pK = -\log K$.

Plano externo de Helmholtz (*outer Helmholtz plane*) Plano que pasa por los centros de los iones hidratados justo afuera de la capa de moléculas específicamente adsorbidas en la superficie de un electrodo.

Plano interno de Helmholtz (*inner Helmholtz plane*) Plano que pasa por los centros de los iones o las moléculas adsorbidos específicamente en un electrodo.

Plasma de acoplamiento inductivo (*inductively coupled plasma*) Plasma de alta temperatura que obtiene su

energía de un campo oscilante de radiofrecuencia. Se utiliza con el fin de atomizar una muestra para la espectroscopia atómica de emisión.

Plataforma de L'vov (*L'vov platform*) Plataforma sobre la que se coloca la muestra en un horno de grafito para espectroscopia atómica con el fin de evitar la vaporización de la muestra antes de que la pared alcance una temperatura constante.

Plato teórico (*theoretical plate*) En cromatografía, concepto de un segmento de columna en el que se realiza un equilibrio del soluto entre las fases móvil y estacionaria. En una columna con bandas distribuidas de manera gaussiana, el número de platos teóricos se define como $N = t_r^2/\sigma^2$, donde t_r es el tiempo de retención de un pico y σ es la desviación estándar de la banda.

Polarizabilidad (*polarizability*) Constante de proporcionalidad que relaciona los dipolos inducidos con la intensidad del campo eléctrico aplicado. Cuando una molécula se coloca en un campo eléctrico, se induce un dipolo en la molécula por atracción de los electrones hacia el polo positivo y de los núcleos hacia el polo negativo.

Polarización cinética (*kinetic polarization*) Se observa siempre que se produce un sobrepotencial en un proceso en un electrodo.

Polarización de concentración (*concentration polarization*) Se produce cuando una reacción de electrodo ocurre con tanta rapidez que la concentración del soluto en la vecindad de la superficie del electrodo no es la misma que en el seno de la solución.

Polarografía (*polarography*) Técnica en la cual la corriente que circula en una celda de electrólisis se mide en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo.

Polarografía de corriente directa (*direct current polarography*) Forma clásica de polarografía en la que se aplica una variación lineal de potencial al electrodo de trabajo.

Polarografía de onda cuadrada (*square wave polarography*) Tipo de polarografía en el que se utiliza una forma de onda consistente en una onda cuadrada superpuesta a otra escalonada. Esta técnica es más rápida y tiene mayor sensibilidad que la polarografía diferencial de pulsos.

Polarografía diferencial de pulsos (*differential pulse polarography*) Técnica en la cual la corriente se mide antes y al final de los pulsos de potencial superpuestos a la señal normal. Es más sensible que la polarografía ordinaria, y la señal obtenida es muy similar a la derivada de una onda polarográfica.

Polarógrafo (*polarograph*) Equipo que se utiliza para obtener y registrar polarogramas.

Polarograma (*polarogram*) Gráfica que muestra la relación entre la corriente y el potencial en el transcurso de un experimento polarográfico.

Policromador (*polychromator*) Dispositivo que dispersa la luz en sus radiaciones constituyentes y dirige cada banda estrecha de longitudes de onda hacia regiones distintas.

Porcentaje en peso (*weight percent*) Se define como (masa de soluto/masa de solución) × 100.

Porcentaje en peso/volumen (*weight/volume percent*) Se define como (masa de soluto/volumen de solución) × 100.

Porcentaje en volumen (*volume percent*) Se define como (volumen de soluto/volumen de solución) × 100.

Porción de prueba (*test portion*) Parte de una muestra de laboratorio que se utiliza para un análisis. También se llama alícuota.

Posprecipitación (*postprecipitation*) Adsorción de impurezas (que de otra forma serían solubles) en la superficie de un precipitado después de que se ha completado la precipitación.

Potencia (*power*) Cantidad de energía consumida por unidad de tiempo (J/s).

Potencia radiante (*radiant power o intensity*) Energía por unidad de tiempo y por unidad de área, transportada por un haz luminoso.

Potencial Véase **Potencial eléctrico.**

Potencial de asimetría (*asymmetry potential*) Cuando la actividad de un analito es la misma a ambos lados de la membrana de un electrodo selectivo de iones, no debe existir diferencia de potencial alguna entre las caras de la membrana, en realidad, las dos superficies nunca son idénticas, y suele observarse cierta diferencia de potencial (denominada potencial de asimetría). El potencial de asimetría cambia en el tiempo y conduce a una deriva de potencial del electrodo.

Potencial de descomposición (*decomposition potential*) En una electrólisis, potencial al que se inicia una reacción electroquímica.

Potencial de electrodo único (*single-electrode potential*) Diferencia de potencial medida cuando el electrodo considerado está conectado a la entrada positiva de un potenciómetro y un electrodo normal de hidrógeno se conecta a la entrada negativa.

Potencial de media onda (*half-wave potential*) Potencial cuando la intensidad de la corriente es igual a la mitad de la corriente límite de difusión de una onda polarográfica.

Potencial de unión líquida (*junction potential*) Potencial eléctrico que existe en la unión de dos soluciones de electrólitos o de sustancias diferentes. Se produce en las disoluciones debido a las diferencias de velocidad de difusión de los distintos aniones.

Potencial eléctrico (*electric potential*) El potencial (en volts) en un punto es la energía (en joules) que se requiere para traer un coulomb de carga eléctrica positiva desde el infinito hasta el punto considerado. La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es la energía requerida para transportar un coulomb de cargas positivas desde el punto negativo hasta el punto positivo.

Potencial estándar de reducción (*standard reduction potential*), E° Diferencia de potencial que generaría una celda hipotética que contuviera la semirreación (con todas las especies en actividad unitaria) conectada a un electrodo normal de hidrógeno como ánodo.

Potencial formal (*formal potential*) Potencial de una semicelda (con respecto al electrodo normal de hidrógeno) cuando las concentraciones formales de los reactivos y los productos son unitarias. Cualquier otra condición (como pH, fuerza iónica y concentración de ligandos) también debe especificarse.

Potenciometría (*potentiometry*) Cualquiera de los métodos analíticos en los que se mide el potencial.

Potenciómetro (*potentiometer*) Dispositivo que mide el potencial eléctrico equilibrándolo con un potencial conocido de signo opuesto. Un potenciómetro mide la misma cantidad física que un voltímetro, pero está diseñado para consumir mucho menos corriente del circuito sometido a medición.

Potenciostato (*potentiostat*) Dispositivo electrónico que mantiene una diferencia de potencial constante entre dos electrodos.

ppb (partes por mil millones, *parts per billion*) Expresión de concentración que se refiere a nanógramos (10^{-9} g) de soluto por gramo de solución.

ppm (partes por millón, *parts per million*) Expresión de concentración que se refiere a microgramos (10^{-6} g) por gramo de solución.

ppt (partes por mil, *parts per thousand*) Expresión de concentración que se refiere a miligramos (10^{-3} g) por gramo de solución.

Precipitación (*precipitation*) Fenómeno que se produce cuando una sustancia se separa rápidamente de una solución (formando un sólido, que puede ser cristalino o amorfo).

Precipitación en medio homogéneo (*homogeneous precipitation*) Técnica en la que un agente precipitante se genera con lentitud mediante una reacción en una solución homogénea, la cual conduce a una cristalización lenta en lugar de una precipitación rápida del producto.

Precipitante (*precipitant*) Sustancia que provoca la precipitación de una especie en solución reaccionando con ella.

Precisión (*precision*) Expresión de la reproducibilidad de una medición.

Precolumna Véase **Columna guardia.**

Preconcentración (*preconcentration*) Proceso que consiste en concentrar trazas de sustancia de una mezcla antes de efectuar la determinación.

Presión (*pressure*) Fuerza por unidad de superficie: suele medirse en pascals (N/m^2) o en atmósferas.

Principio de Le Châtelier (*Le Châtelier's principle*) Establece que cuando se perturba un sistema en equilibrio, el sentido en el que el sistema alcanza un nuevo estado es el que conduce a una cancelación parcial de la perturbación.

Prisma (*prism*) Sólido triangular transparente. Cada longitud de onda de luz que atraviesa el prisma se desvía de su dirección de propagación. De ahí que la luz es dispersada por el prisma en sus longitudes de onda constituyentes.

Prisma de Littrow (*Littrow prism*) Prisma con superficie posterior reflectora.

Probeta graduada (*graduated cylinder or graduate*) Tubo calibrado con indicaciones de volumen.

Proceso espontáneo (*spontaneous process*) El que es energéticamente favorable. Ocurrirá finalmente, pero la termodinámica no permite predecir el tiempo requerido para su realización.

Proceso Hall (*Hall process*) Producción electrolitica de aluminio metálico a partir de una solución fundida de Al_2O_3 y criolita (Na_3AlF_6).

Producto de solubilidad, K_{ps} (*solubility product*, K_{sp}) Constante de equilibrio para la disolución de una sal sólida que se disocia en sus iones en solución. Para la reacción $M_mN_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+} + nN^{m-}$, se tiene $K_{sp} = \mathcal{A}_{M^{n+}}^{n} \mathcal{A}_{N^{m-}}^{n}$, donde $\mathcal{A}$ es la actividad de cada especie.

Promediación de señales (*signal averaging*) Mejora de una señal promediando barridos sucesivos. La intensidad de la señal se incrementa en forma proporcional al número de barridos acumulados. El ruido se incrementa de manera proporcional a la raíz cuadrada del número de barridos. Por lo tanto, la relación señal-ruido mejora de manera proporcional a la raíz cuadrada del número de barridos acumulados.

Propiedad extensiva (*extensive property*) Propiedad de un sistema o de una reacción química, como la entropía, que depende de la cantidad de materia en el sistema; por ejemplo, ΔG es dos veces más grande cuando se forman dos moles de productos que cuando se forma un mol. Véase también **Propiedad intensiva.**

Propiedad intensiva (*intensive property*) Propiedad de un sistema o de una reacción química que no depende de la cantidad de materia en el sistema; por ejemplo, la temperatura o el potencial eléctrico. Véase también **Propiedad extensiva.**

Prueba *Q* (*Q test*) Se utiliza para decidir si se descarta un dato que parece no pertenecer al grupo de los demás.

Prueba *t* (*t test*) Se utiliza para decidir si los resultados de dos experimentos se encuentran dentro del margen de incertidumbre experimental de cada uno de ellos. La incertidumbre debe especificarse con cierto nivel de confianza.

Puente salino (*salt bridge*) Medio iónico conductor en contacto con dos soluciones electrolíticas. Permite la circulación de los iones entre las dos soluciones sin permitir su difusión directa mutua.

Punto de equivalencia (*equivalence point*) Punto de una titulación en el que la cantidad de titulante es justo la necesaria para que el analito reaccione estequiométricamente.

Punto de inflexión (*inflection point*) Aquél donde la de-

rivada de la pendiente es nula: $d^2y/dx^2 = 0$. Esto es, la pendiente alcanza un valor máximo o mínimo.

Punto final (*end point*) Punto de una titulación en el que ocurre un cambio brusco en una propiedad física, como el color de un indicador, el pH, la conductividad o la absorbancia. Se utiliza como medida del punto de equivalencia.

Punto final de detención o de punto muerto (*dead stop end point*) Punto final de una titulación amperométrica con dos electrodos indicadores.

Punto isosbéstico (*isosbestic point*) Longitud de onda a la cual se cortan los espectros de absorción de dos especies en equilibrio. La existencia de un punto isosbéstico en una solución en la que ocurre una reacción química es una prueba de que sólo hay dos componentes presentes, la suma de cuyas concentraciones es constante.

Punto triple (*triple point*) Temperatura y presión únicas a las cuales coexisten en equilibrio las formas sólida, líquida y gaseosa de una sustancia.

Quelante Véase **Agente quelante.**

Radiación de cuerpo negro (*blackbody radiation*) Radiación emitida por un cuerpo negro. La energía y la distribución espectral de la emisión sólo dependen de la temperatura del cuerpo negro.

Radio hidratado (*hydrated radius*) Tamaño efectivo de un ion o una molécula, que incluye las moléculas de agua de solvatación en solución.

Radio iónico (*ionic radius*) Tamaño efectivo de un ion en un cristal.

Rampa lineal de potencial (*linear voltage ramp*) Variación lineal del potencial en función del tiempo que este último se aplica al electrodo de trabajo en polarografía.

Reacción endergónica (*endergonic reaction*) Aquélla para la cual ΔG es positivo; no es espontánea.

Reacción endotérmica (*endothermic reaction*) Aquélla para la cual ΔH es positivo; es preciso suministrar calor a los reactivos para que reaccionen.

Reacción exergónica (*exergonic reaction*) Aquélla para la cual ΔG es negativo; es espontánea.

Reacción exotérmica (*exothermic reaction*) Aquélla para la cual ΔH es negativo; se libera calor cuando se forman los productos.

Reacción redox (*redox reaction*) Reacción química que implica la transferencia de electrones de un elemento a otro.

Reactivo (*reactant*) Especie consumida en una reacción química. Se sitúa en el miembro izquierdo de una ecuación química.

Recortador de haz (*beam chopper*) Espejo giratorio que dirige alternadamente el haz de luz hacia la celda de referencia y la celda problema en un espectrofotómetro de doble haz. En absorción atómica, la interrupción periódica del haz incidente permite distinguir entre la luz que proviene de la fuente y la que proviene de la flama.

Recubrimiento antirreflejante (*antireflection coating*) Recubrimiento colocado sobre un componente óptico para reducir la reflexión. De manera ideal, el índice de refracción del recubrimiento debe ser $\sqrt{n_1 n_2}$, donde n_1 es el índice de refracción del medio circundante y n_2 es el del componente óptico. El espesor del recubrimiento debe ser igual a un cuarto de la longitud de onda de la luz sujeta a reflexión. Los recubrimientos antirreflejantes también se presentan en la forma de capas que producen un cambio gradual del índice de refracción.

Red de fotodiodos (*photodiode array*) Sistema de diodos de semiconductor utilizados para detectar luz que ha sido dispersada en sus longitudes de onda constituyentes. Una estrecha banda de longitud de onda incide en cada detector.

Reducción (*reduction*) Ganancia de electrones o decremento del estado de oxidación.

Reducción previa (*prereduction*) Proceso en el que se reduce el analito a un grado de oxidación inferior antes de realizar una titulación con un agente oxidante.

Reductor de Jones (*Jones reductor*) Columna rellena de granalla de cinc amalgamada. Un analito en su forma oxidada se hace pasar por la columna para reducirlo y poder titularlo después con un agente oxidante.

Reductor de Walden (*Walden reductor*) Columna empacada con plata y eluida con HCl. La forma oxidada de ciertos analitos se reduce al pasar por la columna. El producto de la reducción se titula con un agente oxidante.

Reflectancia (*reflectance*) Fracción de la potencia radiante incidente reflejada por un objeto.

Reflexión difusa (*diffuse reflection*) Reflexión de la luz en todas las direcciones, provocada por una superficie no pulida.

Reflexión especular (*Specular reflection*) Reflexión de la luz con ángulo igual al de incidencia.

Refracción (*refraction*) Cambio en la dirección de la propagación de la luz cuando pasa de un medio a otro con índice de refracción diferente.

Rejilla de difracción (*grating*) Superficie grabada con líneas muy cercanas entre sí, que se utiliza por reflexión o por transmisión para dispersar la luz en sus longitudes de onda constituyentes.

Relación de capacidad Véase **Factor de capacidad.**

Reprecipitación (*reprecipitation*) A veces, un precipitado para análisis gravimétrico sólo puede ser liberado de impurezas por redisolución y volviéndolo a precipitar. Las impurezas están presentes a más baja concentración durante la segunda precipitación y son menos susceptibles de coprecipitar.

Resina (*resin*) Intercambiador iónico, como el poliestireno, que existe como partículas pequeñas y duras.

Resistencia (*resistance*), ***R*** Medida de la acción o efecto que se opone a la circulación de la corriente eléctrica.

Resistividad (*resistivity*), ρ Medida de la capacidad de un material de frenar la circulación de la corriente eléctrica. $J = E/\rho$, donde J es la densidad de corriente (A/m y E es el campo eléctrico (V/m). Las unidades de la resistividad son $V \cdot m/A = \Omega \cdot m$. La resistencia ($\Omega$) de un conductor caracterizado por una longitud y una sección transversal dadas se expresa como $R = \rho \cdot$ longitud/área.

Resolución (*resolution*) Cercanía que pueden tener dos bandas en un espectro o en un cromatograma sin que deje de apreciarse la existencia de dos picos. En cromatografía, se define como la diferencia entre los tiempos de retención de dos picos contiguos dividida entre su ancho.

Retardo (*retardation*) Diferencia entre las trayectorias de la luz que incide en los espejos fijo y móvil de un interferómetro.

Ruido medio cuadrático, rmc (*root mean square noise*) Es la cantidad

$$\text{ruido rmc} = \left(\frac{1}{|\lambda_2 - \lambda_1|} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [N(\lambda) - \overline{N}]^2 \, d\lambda \right)^{1/2}$$

donde $N(\lambda)$ es el ruido a la longitud de onda λ y $\overline{N}$ es el ruido promedio en el intervalo de λ_1 a λ_2.

Sal (*salt*) Sólido iónico.

Segundo (*second*), s Duración de 9 192 631 770 ciclos de la radiación que corresponde a la transición entre dos niveles hiperfinos del estado fundamental del ^{133}Cs.

Semiamplitud (*half-height*) Mitad de la amplitud máxima de una señal.

Semianchura (*half-width*) Ancho de una señal medido en su semiamplitud.

Semiconductor (*semiconductor*) Material cuya conductividad ($10^{-7} - 10^{4} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) es intermedia entre la de los buenos conductores ($10^{8} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) y la de los aislantes ($10^{-20} - 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).

Semirreacción (*half-reaction*) Cualquier reacción redox puede separarse conceptualmente en dos semirreacciones, una de las cuales corresponde sólo a una oxidación y la otra a una reducción.

Sensibilidad (*sensitivity*) Respuesta de un instrumento o método a una cantidad dada de analito. En el análisis espectrofotométrico, es la concentración de analito necesaria para producir 99% de T (o una absorbancia de 0.004 4). En el caso de una balanza, es la desviación del fiel dividida entre la diferencia de masa en los dos platillos. A mayor sensibilidad, mayor desviación.

Septo (*septum*) Disco, generalmente de goma de silicón, que cubre el orificio de inyección de un cromatógrafo de gases. La muestra se inyecta mediante una jeringa que perfora el septo.

Serie de Fourier (*Fourier series*) Sumatoria infinita de términos senoidales y cosenoidales para representar una función particular en cierto intervalo de variación.

Serie eluotrópica (*eluotropic series*) Clasificación de los solventes conforme a su capacidad de desalojar los solutos fijados en la fase estacionaria, en cromatografía de adsorción.

Silanización (*silanization*) Tratamiento de un soporte sólido para cromatografía o de una columna de vidrio con compuestos de silicio que se unen a los grupos Si–OH, muy reactivos. Con ello se reduce la adsorción irreversible y la formación de colas de solutos polares.

Sobrepotencial (*overpotential*) Potencial más allá del esperado a partir del potencial de equilibrio, la polarización de concentración y la caída de potencial, y que se requiere para hacer que se produzca una reacción electrolítica con cierta velocidad. Es nulo en el caso de una reacción reversible.

Sobresaturación relativa (*relative supersaturation*) Se define como $(Q - S)/S$, donde S es la concentración del soluto en una solución saturada y Q es la concentración en una solución sobresaturada particular.

Solvatación (*solvation*) Interacción entre las moléculas del solvente y las del soluto. En general, las moléculas del solvente se orientan en torno al soluto de manera que se minimice la energía de la solución mediante fuerzas dipolares y de van der Waals.

Solvente (*solvente*) Constitúyente mayoritario de una solución. También se denomina disolvente.

Solvente aprótico (*aprotic solvent*) Aquel que no puede ceder protones (iones hidrógeno) en una reacción ácido-base.

Solvente prótico (*protic solvent*) Aquel que posee un átomo de hidrógeno ácido.

Solución ácida (*acidic solution*) Aquélla en la cual la actividad de H^+ es mayor que la actividad de OH^-.

Solución básica (*basic solution*) Aquélla en la cual la actividad de OH^- es mayor que la actividad de H^+.

Solución patrón (*standard solution*) Solución cuya composición es conocida debido a que se prepara con un reactivo de pureza conocida.

Solución saturada (*saturated solution*) Aquélla que contiene la cantidad máxima de un compuesto susceptible de disolverse hasta alcanzar el equilibrio.

Solución sobresaturada (*supersaturated solution*) Aquélla que contiene más soluto disuelto que el que estaría presente en el equilibrio.

Soluto (*solute*) Componente minoritario en una solución.

Superconductor (*superconductor*) Material que pierde toda resistencia eléctrica cuando se enfria por debajo de cierta temperatura crítica.

Supresor de ionización (*ionization suppresor*) Elemento utilizado en espectroscopía atómica para reducir el grado de ionización del analito.

Supresor de máximos (*maximum suppresor*) Agente tensoactivo (como el detergente Triton X–100) que se utiliza para eliminar los máximos de corriente en polarografía.

Sustancia delicuescente (*deliquescent substance*) Al igual que una sustancia higroscópica, aquella que absorbe espontáneamente agua del aire. Puede absorber tanta agua que termina por disolverse en ésta.

Sustancias patrón de referencia (*standard reference materials*) Muestras certificadas comercializadas por U.S. National Institute of Standas and Technology (NIST), que contienen cantidades conocidas de analitos específicos. Se utilizan para la validación de métodos en diferentes laboratorios.

Tamaño de malla (*mesh size*) Número de espacios por pulgada en una malla estándar de tamiz que se utiliza para separar partículas según su tamaño.

Tamiz molecular (*molecular sieve*) Partícula sólida con poros del tamaño de moléculas pequeñas. Un tipo común son las zeolitas (aluminosilicatos de sodio).

Tampón (*buffer*) Mezcla de un ácido y su base conjugada. Una solución tamponada resiste los cambios de pH cuando se le agregan ácidos o bases.

Tampón de interferencia química o agente liberador (*releasing agent*) En espectroscopía atómica de absorción, sustancia que impide una interferencia química.

Tampón de ion metálico (*metal ion buffer*) Consiste en un complejo metal-ligando y un exceso de ligando libre. Los dos contribuyen a fijar la concentración de ion metálico libre debido al equilibrio $M + nL \rightleftharpoons ML_n$.

Tara (*tare*) Masa de un recipiente vacío que se utiliza para depositar la sustancia por pesar. Muchas balanzas permiten tarar directamente. Esto es, con el recipiente vacío en el platillo, la balanza puede ajustarse para que la lectura sea igual a cero.

Temperatura crítica (*critical temperature*) Temperatura por encima de la cual un fluido no puede condensarse a dos fases (líquido y gas), sin importar la magnitud de la presión aplicada.

Termistor (*thermistor*) Dispositivo cuya resistencia eléctrica cambia notablemente con la temperatura.

Termopar (*thermocouple*) Unión eléctrica a través de la cual existe una diferencia de potencial que depende de la temperatura. Los termopares se calibran para medir la temperatura, y habitualmente constan de dos metales distintos en contacto mutuo.

Tiempo de retención (*retention time*) Tiempo, medido a partir de la inyección, que el soluto requiere para ser eluido de una columna cromatográfica.

Tiempo de retención corregido (*adjusted retention time*), t_r' En cromatografía, se expresa como $t_r' = t_r - t_m$, donde t_r es el tiempo de retención de un soluto y t_m es el tiempo requerido por la fase inmóvil para atravesar la columna.

Titulación (*titration*) Proceso en el que una sustancia (el titulante) se añade de manera cuidadosa a otra (el analito) hasta que se ha agregado la cantidad estequiométrica. La cantidad estequiométrica de titulante requerida permite conocer la del analito inicialmente presente. Se llama también valoración.

Titulación ácido-base (*acid-base titration*) Aquélla en la cual la reacción entre el analito y el reactivo titulante es una reacción ácido-base.

Titulación alcalimétrica (*alkalimetric titration*) En el contexto de las titulaciones con EDTA, titulación de los protones liberados por el EDTA cuando éste se une a un catión metálico.

Titulación argentométrica (*argentometric titration*) Aquélla en la que se utiliza el ion Ag^+.

Titulación amperométrica (*amperometric titration*) Aquélla en la que el punto final se determina vigilando la corriente que circula entre dos electrodos sumergidos en una solución problema y entre los que se mantiene una diferencia de potencial constante.

Titulación biamperométrica o titulación amperométrica con dos electrodos indicadores (*biamperometric titration* Titulación amperométrica que se realiza utilizando dos electrodos polarizables entre los que se mantiene una diferencia de potencial constante.

Titulación bipotenciométrica o titulación potenciométrica con dos electrodos indicadores (*bipotentiometric titration*) Titulación potenciométrica en la que una corriente constante se hace circular entre dos electrodos polarizables sumergidos en la solución problema. Un cambio brusco de potencial marca el punto final.

Titulación complejométrica (*complexometric titration*) Aquélla en la cual la reacción entre el analito y el reactivo titulante implica la formación del complejo.

Titulación coulombimétrica (*coulometric titration*) Aquélla que se realiza con una corriente constante durante un tiempo medido.

Titulación de Fajans (*Fajans titration*) Titulación por precipitación en la que el punto final es indicado por la adsorción de un indicador coloreado sobre el precipitado.

Titulación de Fischer Véase **Titulación de Karl Fisher.**

Titulación de Karl Fischer (*Karl Fischer titration*) Técnica sensible para determinar agua, basada en la reacción de H_2O con piridina, I_2, SO_2 y metanol.

Titulación de masa (*mass titration*) Aquélla en la cual lo que se mide es la masa de titulante (y no su volumen).

Titulación de un blanco (*blank titration*) Aquélla en la cual la solución por titular contiene todos los reactivos excepto el analito. El volumen de titulante que se requiere para titular el blanco debe restarse del volumen que se requiere para titular la solución problema correspondiente.

Titulación de Volhard (*Volhard titration*) La de Ag^+ con SCN^- en la cual la formación del complejo rojo $Fe(SCN)^{2+}$ marca el punto final.

Titulación directa (*direct titration*) Aquélla en la que el analito se hace reaccionar con el reactivo titulante y se mide el volumen requerido para realizar una reacción completa.

Titulación espectrofotométrica (*spectrophotometric titration*) Aquélla en la que se utiliza la absorción de la luz para seguir el avance de una reacción química.

Titulación indirecta (*indirect titration*) Aquélla que se utiliza cuando el analito no puede titularse directamente. Por ejemplo, el analito A puede precipitarse con un exceso del reactivo R. El producto se filtra y el exceso de reactivo se elimina por lavado. Después, AR se disuelve en una nueva solución y R puede titularse.

Titulación por desplazamiento (*displacement titration*) Técnica de titulación con EDTA en la que el analito se trata con un exceso de $MgEDTA^{2-}$ para desplazar Mg^{2+}: $M^{n+} + MgEDTA^{2-} \rightleftharpoons MEDTA^{n-4} + Mg^{2+}$. El Mg^{2+} liberado se titula después con EDTA. Este procedimiento es utilizable cuando no se tiene un indicador adecuado para la titulación directa de M^{n+}.

Titulación por precipitación (*precipitation titration*) Aquélla en la que el analito forma un precipitado con el reactivo titulante.

Titulación redox (*redox titration*) Aquélla en la cual la reacción entre el analito y el reactivo titulante es de oxidorreducción.

Titulación por retroceso (*back titration*) Aquélla en la cual se añade un exceso de reactivo para que reaccione con el analito. Luego, el exceso que queda después de la reacción se titula con otro reactivo o con una solución patrón del analito.

Titulación termométrica (*thermometric titration*) Aquélla en la que se mide la temperatura para determinar el punto final. La mayoría de las reacciones de titulación son exotérmicas, por lo cual la temperatura asciende durante la reacción y este ascenso se detiene bruscamente cuando se ha alcanzado el punto de equivalencia.

Titulante (*titrant*) Sustancia que se añade al analito en una titulación. Se llama también valorante.

Título (*titer*) Expresión de la concentración, que suele definirse como masa en miligramos del reactivo B que reaccionan con 1 mL del reactivo A. Considérese una solución de $AgNO_3$ con título de 1.28 mg de NaCl por mililitro de solución. La reacción es $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$. Puesto que 1.28 mg de NaCl = 2.19×10^{-5} mol, la concentración de Ag^+ es 2.19×10^{-5} mol/mL = 0.021 9 M. La misma solución de $AgNO_3$ tiene título de 0.993 mg de KH_2PO_4, debido a que tres moles de Ag^+ reaccionan con un mol de PO_4^{3-} (para precipitar Ag_3PO_4), y 0.993 mg de KH_2PO_4 es igual a $\frac{1}{3}(2.19 \times 10^{-5}$ mol).

Transición electrónica (*electronic transicion*) Aquélla que hace pasar un electrón de un nivel energético a otro.

Transición rotacional (*rotational transition*) Se produce cuando una molécula modifica su energía rotacional.

Transición vibracional (*vibrational transition*) Se produce cuando una molécula cambia su energía vibracional.

Transistor de efecto de campo (*field effect transitor*) Dispositivo semiconductor en el que el campo eléctrico entre la compuerta y la base rige la circulación de la corriente entre la fuente y el dren.

Transmitancia (*transmittance*), T Se define como $T = P/P_0$, donde P_0 es la potencia radiante de la luz que incide en un lado de la muestra y P es la potencia radiante de la luz que emerge del otro lado de la muestra.

Truncado (*truncation*) Proceso que consiste en cortar bruscamente en determinado lugar.

Truncado rectangular (*boxcar truncation*) En espectroscopía de transformadas de Fourier, uso del interferograma completo hasta un límite predeterminado, rechazando todo lo que se encuentra fuera de ese límite.

Tubo fotomultiplicador (*photomultiplier tube*) Aquél en el que el cátodo emite electrones cuando la luz incide en su superficie. Los electrones siguen incidiendo en una serie de dínodos (placas que son positivas respecto al cátodo); se libera una cantidad mayor de electrones cada vez que un electrón incide en un dínodo. Como resultado, más de 10^6 electrones pueden alcanzar el ánodo por cada fotón que incide en el cátodo.

Turbidez (*turbidity*) Propiedad de dispersar la luz asociada a las partículas suspendidas en un líquido. Una solución turbia se observa nebulosa.

Turbidimetría (*turbidimetry*) Técnica en la que se mide la disminución de la potencia radiante de la luz que atraviesa una solución turbia.

Unidades SI (*SI units*) Unidades del Sistema Internacional Unidades (SI), basado en metro, kilogramo, segundo, ampere, kelvin, candela, mol, radián y estereorradián.

Variancia o varianza (*variance*) Cuadrado de la desviación estándar.

Variancia de muestreo (*sampling variance*) Cuadrado de la desviación estándar asociada con la heterogeneidad de la muestra misma, no del procedimiento analítico. Para los materiales no homogéneos, diferentes muestras tendrán diferente composición. Es necesario tomar más o mayores porciones a fin de reducir la incertidumbre en la composición debida a variaciones de una parte a otra de la muestra. La variancia total de un análisis es la suma de la viariancia debida al muestreo y la debida al procedimiento analítico.

Ventana de Brewster (*Brewster window*) Ventana óptica plana que se inclina a un ángulo tal que la luz cuyo vector eléctrico se polariza paralelamente al plano de la ventana se transmite al 100%. La luz que se polariza perpendicularmente a la ventana se refleja en parte. Esta ventana se utiliza en los extremos de lasers para producir luz cuyo campo eléctrico oscila perpendicularmente al eje mayor del laser.

Volátil (*volatile*) Que se vaporiza fácilmente.

Volatilización (*volatilization*) Eliminación selectiva de un componente de una mezcla transformándolo en una

especie volátil (con bajo punto de ebullición) que se separa por calentamiento, por vacío o burbujeando un gas en la mezcla.

Volt, V Unidad de potencial eléctrico o de diferencia de potencial entre dos puntos. Cuando la diferencia de potencial entre dos puntos es de un volt, se requiere un joule de energía para transportar una carga de un coulomb de un punto a otro.

Voltamperometría (*voltammetry*) Método analítico en el que se observa la relación entre la intensidad de la corriente y el potencial durante una reacción electroquímica.

Voltamperometría cíclica (*cyclic voltammetry*) Técnica polarográfica en la que se aplica una señal triangular con periodo de algunos segundos. En las reacciones reversibles, se observan corrientes tanto anódica como catódica.

Volumen de retención (*retention volume*) Volumen de solvente que se requiere para eluir un soluto de una columna cromatográfica.

Volumen intersticial (*void volume*), V_0 Volumen de la fase móvil, V_m.

Watt, W Unidad SI de potencia que corresponde a un gasto de energía de un joule por segundo. Cuando una corriente eléctrica de un ampere circula en una diferencia de potencial de un volt, la potencia es de un watt.

Yodimetría (*iodimetry*) Utilización de triyoduro (o de yodo) como reactivo titulante.

Yodometría (*iodometry*) Técnica en la que un oxidante se trata con I^- para producir I_3^-, que es la especie que se titula (generalmente con tiosulfato).

Apéndices

A Logaritmos y Exponentes

El logaritmo común o logaritmo de base 10 (que se simboliza log) de un número n es el exponente al que debe elevarse 10 para obtener n:

$$\text{Si } n = 10^a, \quad \log n = a \tag{A-1}$$

En una calculadora es posible obtener log n con sólo pulsar la función "log". Si se sabe que $a = \log n$ y se desea hallar n, puede calcularse el antilogaritmo de a o bien elevar 10 a la a-ésima potencia:

$$a = \log n \tag{A-2}$$

$$10^a = 10^{\log n} = n \tag{A-3}$$

Los logaritmos naturales (ln) se utilizan de la misma manera, pero su base es el número e (= 2.718 281 ...) en lugar del número 10. El logaritmo natural de un número n es el exponente al que debe elevarse e para obtener n:

$$b = \ln n \tag{A-4}$$

$$e^b = e^{\ln n} = n \tag{A-5}$$

En una calculadora, ln n se obtiene mediante la tecla marcada "ln". Para hallar n cuando se conoce $b = \ln n$, se utiliza la tecla e^x.

Los logaritmos tienen las siguientes propiedades útiles:

$$\log (a \cdot b) = \log a + \log b \tag{A-6}$$

$$\log \left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b \tag{A-7}$$

$$\log (a^b) = b \log a \tag{A-8}$$

$$\log 10^a = a \tag{A-9}$$

Algunas propiedades importantes de los exponentes son

$$a^b \cdot a^c = a^{(b+c)} \tag{A-10}$$

$$\frac{a^b}{a^c} = a^{(b-c)} \tag{A-11}$$

Problemas

Simplifique cada expresión tanto como sea posible. (Las respuestas se dan al final de este apéndice)

(a) $e^{\ln a}$	(b) $10^{\log a}$	(c) $\log 10^{a}$
(d) $10^{-\log a}$	(e) $e^{-\ln a^3}$	(f) $e^{\ln a^{-3}}$
(g) $\log 10^{1/a^3}$	(h) $\log 10^{-a^2}$	(i) $\log(10^{a^2-b})$
(j) $\log(2a^3 10^{b^2})$	(k) $e^{a+\ln b}$	(l) $10^{(\log 3)-(4\log 2)}$

Cuando se utiliza la ecuación de Nernst o la de Henderson-Hasselbalch, es frecuente que deba resolverse una ecuación de la siguiente forma para obtener x:

$$a = b - c\log\frac{d}{gx} \tag{A-12}$$

En esta ecuación, a, b, c, d y g son constantes. Es posible aislar x pasando primero el término logarítmico al miembro de la izquierda y a al de la derecha:

$$c\log\frac{d}{gx} = b - a \quad \text{Dividiendo entre } c\text{:} \quad \log\frac{d}{gx} = \frac{b-a}{c}$$

Elevando ahora 10 al valor de cada miembro de la ecuación:

$$10^{\log(d/gx)} = 10^{(b-a)/c}$$

Sin embargo, $10^{\log(d/gx)}$ no es más que d/gx, por lo cual

$$\frac{d}{gx} = 10^{(b-a)/c}$$

Finalmente se despeja x:

$$\frac{d}{g10^{(b-a)/c}} = x \tag{A-13}$$

Para que el lector verifique por sí mismo su habilidad en el álgebra implicada, resuelva la siguiente ecuación para obtener el valor de x.

$$-0.317 = 0.111 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{(x^2)}{0.01}$$

(Respuesta: $x = 1.72 \times 10^{6}$.)

A veces conviene convertir $\ln x$ a $\log x$ o viceversa. La relación entre ambas formas se deduce expresando $x = 10^{\log x}$. y tomando ln de ambos miembros:

$$\ln x = \ln(10^{\log x}) \tag{A-14}$$

$$= (\log x)(\ln 10) \tag{A-15}$$

La ecuación A-15 se deduce de la ecuación A-14 y del hecho de que $\ln a^b = b\ln a$.

Respuestas

(a) a	(b) a	(c) a
(d) $1/a$	(e) $1/a^3$	(f) $1/a^3$
(g) $1/a^3$	(h) $-a^2$	(i) $a^2 - b$
(j) $b^2 + \log(2a^3)$	(k) be^a	(l) $3/16$

B Gráficas Lineales

La ecuación general de una recta es

$$y = mx + b \qquad \text{(B-1)}$$

donde m = pendiente $= \dfrac{\Delta y}{\Delta x} = \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

b = ordenada al origen

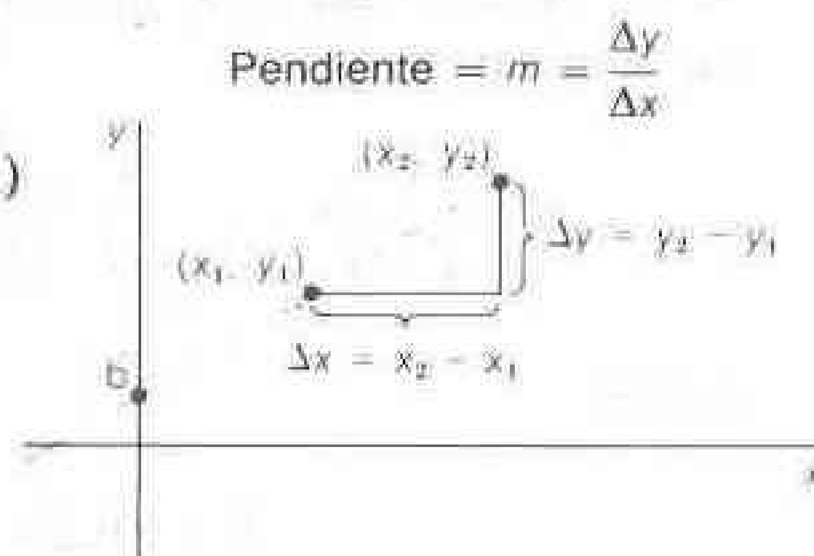


Figura B.1
Parámetros de una recta

El significado de pendiente y de ordenada al origen se ilustra en la Fig. B-1.

Conociendo dos puntos [(x_1, y_1) y (x_2, y_2)] de la recta, es posible establecer la ecuación de esa recta si se observa que la pendiente es la misma para cualquier par de puntos que pertenezcan a la recta, de manera general, si se designa (x, y) a un punto de la recta, entonces

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = m \qquad \text{(B-2)}$$

lo que puede reagruparse en la forma

$$y - y_1 = \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right)(x - x_1)$$

$$y = \underbrace{\left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right)}_{m} x + \underbrace{y_1 - \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right)x_1}_{b} \qquad \text{(B-3)}$$

Cuando se tiene una serie de puntos experimentales que deberían estar en una misma recta, la mejor recta suele obtenerse por el método de mínimos cuadrados, que se describe en el Cap. 4. Este método proporciona directamente la pendiente y la ordenada al origen. Por el contrario, si se requiere trazar a ojo la "mejor" recta, puede establecerse la ecuación seleccionando dos puntos *situados sobre la recta* y usando la ecuación B-2. En general, los puntos experimentales no se sitúan exactamente en la mejor línea. Para aplicar la ecuación B-2, se seleccionan dos puntos que se encuentren efectivamente en la línea de la gráfica.

A veces se tienen gráficas lineales en las que x, y o ambas no son funciones lineales (lineal es sinónimo de "rectilíneo"). Un ejemplo se presenta en la Fig. B-2, donde el potencial de un electrodo se expresa como función de la actividad del analito. Dado que la pendiente es 29.6 mV y que la recta pasa por el punto ($\mathscr{A} = 10^{-4}$, $E = -10.2$), hallemos la ecuación de la recta. Para ello, puede observarse primero que el eje y es lineal pero que el eje x es *logarítmico*. Esto es, la función E en términos de $\mathscr{A}$ *no* es rectilínea, pero sí lo es la de E en términos de log $\mathscr{A}$. Para tener una gráfica lineal, la forma de la ecuación debe ser

$$\underset{\substack{\uparrow\\ y}}{E} = \underset{\substack{\uparrow\\ m}}{(29.6)} \underset{\substack{\uparrow\\ x}}{\underbrace{\log \mathscr{A}}} + b \tag{B-4}$$

A fin de determinar b, pueden utilizarse las coordenadas de uno de los puntos en la ecuación B-2:

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{E - E_1}{\log \mathscr{A} - \log \mathscr{A}_1} = \frac{E - (-10.2)}{\log \mathscr{A} - \log(10^{-4})} = m = 29.6$$

o bien

$$E + 10.2 = 29.6 \log \mathscr{A} + (29.6)(4)$$

$$E\,(\text{mV}) = 29.6\,(\text{mV}) \log \mathscr{A} + 108.2\,(\text{mV}) \tag{B-5}$$

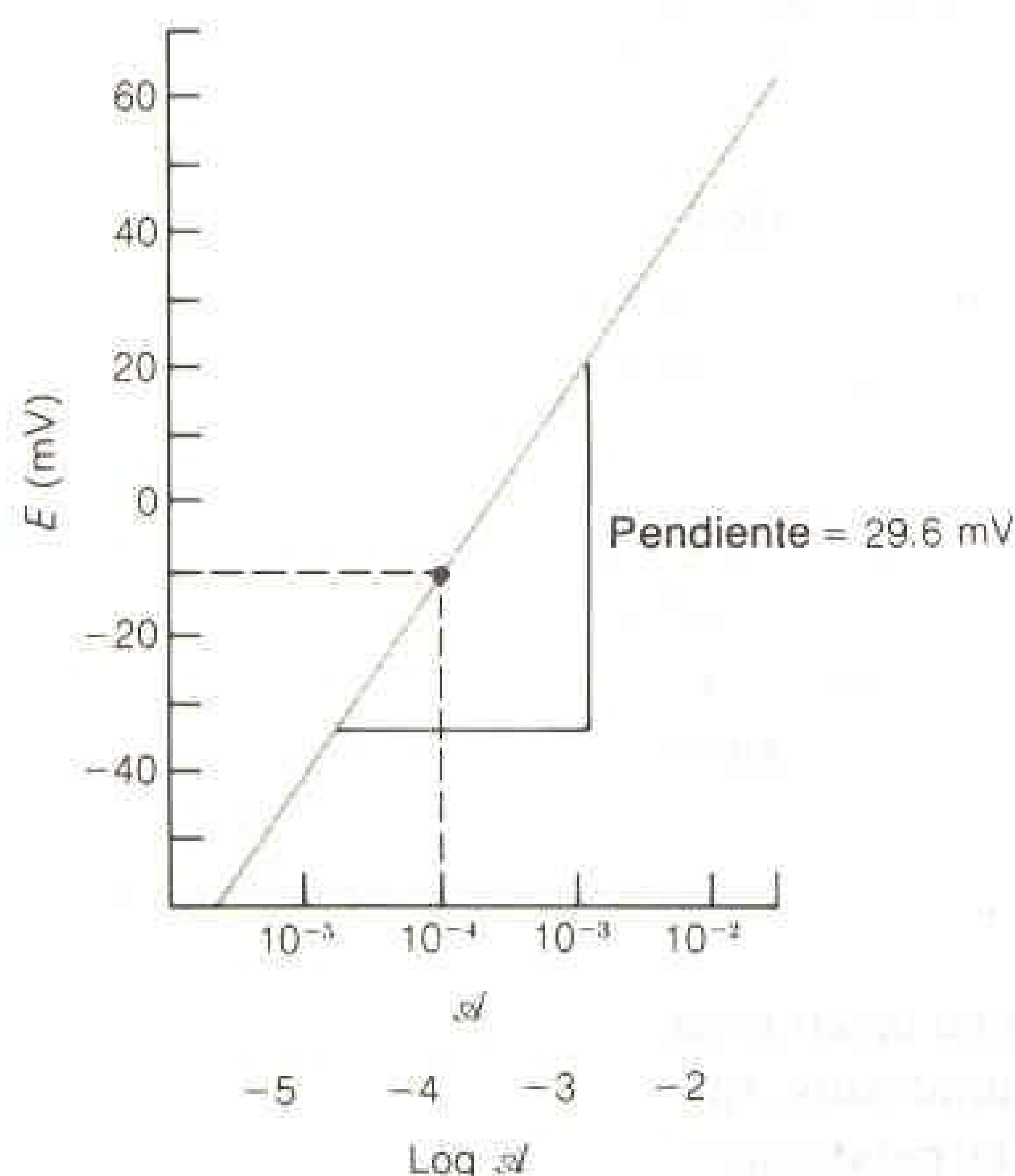


Figura B.2
Gráfica lineal en la que uno de los ejes es una función logarítmica

C Análisis Detallado de la Propagación de la Incertidumbre

Las reglas de la propagación de la incertidumbre expresadas en las ecuaciones 3-6 y 3-9 son casos particulares de una fórmula general. Supóngase que se desea calcular la función F de varias cantidades experimentales $x, y, z, \ldots$ Si los errores en las mediciones de $x, y, z \ldots$ son pequeños, aleatorios e independientes entre sí, entonces la incertidumbre en F está dada aproximadamente por

$$e_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 e_x^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 e_y^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 e_z^2 + \cdots} \qquad \text{(C-1)}$$

Aquí e_F es la incertidumbre en F, y cada e_i es la incertidumbre en una cantidad medida (x, y, z, etc.). Las cantidades entre paréntesis son derivadas parciales. Una derivada parcial se calcula utilizando las mismas reglas de las derivadas ordinarias, excepto que todas las variables, menos una, se consideran constantes. Por ejemplo, si $F = 3xy^2$, entonces $\partial F/\partial x = 3y^2$ y $\partial F/\partial y = (3x)(2y) = 6xy$.

Aplicando la ecuación C-1 a la función $F = x - y$, se tiene

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 1 \qquad \frac{\partial F}{\partial y} = -1$$

$$e_F = \sqrt{(1)^2 e_x^2 + (-1)^2 e_y^2} = \sqrt{e_x^2 + e_y^2}$$

lo cual es precisamente la regla dada para la adición y la sustracción en el Cap. 3.

POTENCIAS Y RAÍCES

Supóngase que $F = x^a$, donde el exponente a es una constante, como 3 o $-2/3$:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = ax^{a-1} = a\frac{x^a}{x} = \left(\frac{a}{x}\right)F$$

$$e_F = \sqrt{\left(\frac{a}{x}\right)^2 F^2 e_x^2} = \left(\frac{a}{x}\right)Fe_x$$

La incertidumbre relativa será

$$\frac{e_F}{F} = \frac{a}{x}e_x = a\left(\frac{e_x}{x}\right) \qquad \text{(C-2)}$$

Esto es, la incertidumbre relativa en F será a veces la que se tiene en x. Por ejemplo, si $F = \sqrt{x} = x^{1/2}$, una incertidumbre de 2% en x conducirá a (½)(2%) = 1% de incertidumbre en F. Si $F = x^3$, una incertidumbre de 2% en x conduce a (3)(2%) = 6% de incertidumbre en F.

LOGARITMOS Y ANTILOGARITMOS

Consideremos ahora la función $F = \log x$. Esto significa que $x = 10^F$ Puesto que 10 puede expresarse en la forma $10 = e^{\ln 10}$, es posible reescribir la relación anterior como $x = 10^F = (e^{\ln 10})^F = e^{F \ln 10}$

$$\text{o bien} \qquad \ln x = F \ln 10 \qquad \text{o bien} \qquad F = \frac{\ln x}{\ln 10} \approx 0.434\,29 \ln x$$

Si se recuerda que $d(\ln x)/dx = 1/x$, puede escribirse

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \left(\frac{1}{\ln 10}\right)\frac{\partial \ln x}{\partial x} = \frac{1}{\ln 10}\frac{1}{x}$$

Al introducir esta derivada en la ecuación C-1 se ve que si $F = \log x$,

$$e_F = \sqrt{\left(\frac{1}{\ln 10}\right)^2\left(\frac{1}{x}\right)^2 e_x^2} = \left(\frac{1}{\ln 10}\right)\frac{e_x}{x} = (0.434\,29)\frac{e_x}{x} \qquad \text{(C-3)}$$

Esto es, la incertidumbre absoluta en F es proporcional a la incertidumbre relativa en x.

Finalmente, consideremos $F = \text{antilog}\, x$, lo cual equivale a $F = 10x$. Si se observa que $d(a^x)/dx = a^x \ln a$, puede expresarse

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial(10^x)}{\partial x} = 10^x \ln 10$$

$$e_F = \sqrt{(10^x \ln 10)^2 e_x^2} = (10^x \ln 10)e_x$$

o bien

$$\frac{e_F}{F} = (\ln 10)e_x = (2.302\,6)e_x \qquad \text{(C-4)}$$

En este caso, la incertidumbre relativa en F es proporcional a la incertidumbre absoluta en x.

Problemas

C-1. Verifique los siguientes cálculos.

(a) $\sqrt{2.36\,(\pm 0.06)} = 1.53_6 \pm 0.02_0$
(b) $2.36^{4.39\,(\pm 0.08)} = 43._4 \pm 3._0$
(c) $2.36\,(\pm 0.06)^{4.39\,(\pm 0.08)} = 43._4 \pm 5._7$
(d) $\log[3.141\,5\,(\pm 0.001\,1)] = 0.497\,1_4 \pm 0.001_5$
(e) $\text{antilog}[2.08\,(\pm 0.06)] = 1.2_0\,(\pm 0.1_7) \times 10^2$
(f) $\ln[3.141\,5\,(\pm 0.001\,1)] = 1.144\,7_0 \pm 0.000\,3_5$
(g) $\dfrac{2.08\,(\pm 0.06)^{3.141\,5\,(\pm 0.001\,1)}}{10.4\,(\pm 0.1)\log\sqrt{9.28\,(\pm 0.11)}} = 4.9_5 \pm 0.9_1$

C-2. Considere que la definición de pH es pH = −log [H^+]. Si una medición de pH tiene incertidumbre de ±0.02, demuestre que la incertidumbre relativa en [H^+] es 4.6%.

D Números de Oxidación y Balanceo de Ecuaciones Redox

El *número de oxidación*, o *estado de oxidación*, es un medio para llevar un registro del número de electrones asociados formalmente a un elemento en particular. Con el número de oxidación se pretende señalar cuántos electrones son cedidos o ganados por un átomo neutro cuando éste forma un compuesto. Dado que los números de oxidación no tienen significado físico real, son un tanto arbitrarios, y no todos los químicos asignan el mismo número de oxidación a un elemento dado en un compuesto poco común. Sin embargo, algunas reglas proporcionan un buen punto de partida.

1. El número de oxidación de un elemento —p. ej. Cu(*s*) o $Cl_2(g)$— es igual a cero.
2. El número de oxidación de H es casi siempre +1, excepto en los hidruros metálicos —p. ej. NaH—, en los cuales su valor es −1.
3. El número de oxidación del oxígeno es casi siempre −2. Las únicas excepciones son los peróxidos, en los que existe una unión entre dos átomos de oxígeno y cada uno tiene un número de oxidación igual a −1. Dos ejemplos son el peróxido de hidrógeno (H—O—O—H) y su anión (H—O—O—). En el O_2 gaseoso, el número de oxidación del oxígeno es obviamente igual a cero.
4. El número de oxidación de los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) casi siempre es de +1. Los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) se encuentran casi siempre en el estado de oxidación +2.
5. Los halógenos (F, Cl, Br, I) se encuentran habitualmente en el estado de oxidación −1. Se presentan excepciones cuando dos halógenos distintos están unidos entre sí o cuando un halógeno se encuentra unido a más de un átomo. Cuando diferentes halógenos están unidos entre sí, se asigna el número de oxidación −1 al más electronegativo.

La suma de los números de oxidación de cada átomo en una molécula debe ser igual a la carga de esta última. Por ejemplo, en H_2O se tiene

2 Hidrógeno	= 2(+1) =	+2
Oxígeno	=	−2
Carga neta		0

En el SO_4^{2-}, el azufre debe tener número de oxidación de +6, de manera que la suma de los números de oxidación sea −2:

Oxígeno	= 4(−2) =	−8
Azufre	=	+6
Carga neta		−2

En el benceno (C_6H_6), el número de oxidación del carbono debe ser −1 si se asigna el número +1 al hidrógeno. En el ciclohexano (C_6H_{12}), el número de oxidación del carbono debe ser −2, por la misma causa. De este modo, el benceno representa un número de oxidación del carbono más elevado que el ciclohexano.

En el grupo ICl_2^-, el número de oxidación del yodo es +1. Esto es inusual, dado que el número de oxidación de los halógenos suele ser −1. Sin embargo, puesto que el cloro es más electronegativo que el yodo, se asigna el valor −1 al cloro, por lo que el yodo debe tener un valor de +1.

En el As_2S_3, el número de oxidación del As es +3 y el del S es −2. Esto, aunque arbitrario, es razonable. Puesto que S es más electronegativo que As, se atribuye el valor negativo a S y el positivo a As. En vista de que S es de la misma familia que el oxígeno, el cual suele tener el valor −2, se asigna el mismo valor de −2 al azufre, dejando el valor de +3 para el arsénico.

El número de oxidación del S en $S_4O_6^{2-}$ (tetrationato) es +2.5. El *número de oxidación fraccionario* se debe a que seis átomos de oxígeno contribuyen con −12. Puesto que la carga del ion es −2, se tiene que los cuatro átomos de S deben contribuir con +10. El número de oxidación promedio de S debe ser +10/4 = 2.5.

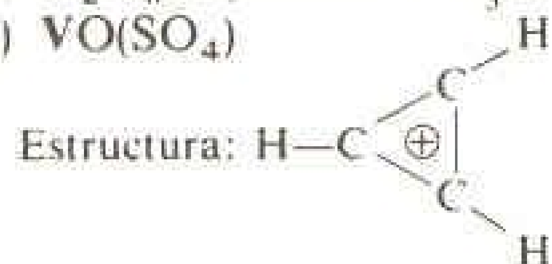
En el $K_3Fe(CN)_6$, el número de oxidación del Fe es +3. Para efectuar esta asignación, se nota primero que el cianuro (CN^-) es un ion común con carga de −1. Los seis iones cianuro representan −6, y a los tres iones potasio (K^+) corresponde +3. Por lo tanto, el Fe debe tener un número de oxidación de +3, puesto que la fórmula global es neutra. Con esta forma de operar, no es necesario asignar los números de oxidación individuales al carbono y al nitrógeno, pues se reconoce que la carga del CN es −1.

Problemas

Las respuestas se dan al final de este apéndice.

D-1. Indique el estado de oxidación del átomo señalado con tipo negrilla en cada una de las siguientes especies.

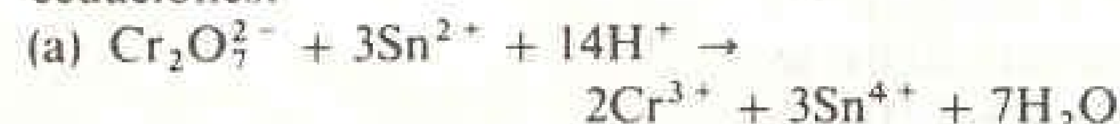
(a) **Ag**Br (b) $\mathbf{S}_2O_3^{2-}$ (c) **Se**F_6
(d) $H\mathbf{S}_2O_3^-$ (e) H**O**$_2$ (f) **N**O
(g) $\mathbf{Cr}^{3+}$ (h) **Mn**O_2 (i) $\mathbf{Pb}(OH)_3^-$
(j) **Fe**$(OH)_3$ (k) **Cl**O^- (l) $K_4\mathbf{Fe}(CN)_6$
(m) **Cl**O_2 (n) $\mathbf{Cl}O_2^-$ (o) $\mathbf{Mn}(CN)_6^{4-}$
(p) $\mathbf{N}_2$ (q) $\mathbf{N}H_4^+$ (r) $\mathbf{N}_2H_5^+$
(s) $H\mathbf{As}O_3^{2-}$ (t) $\mathbf{Co}_2(CO)_8$ (el grupo CO es neutro)
(u) $(CH_3)_4Li_4$ (v) $\mathbf{P}_4O_{10}$
(w) C_2H_6O (etanol, CH_3CH_2OH)
(x) **V**$O(SO_4)$



(y) $\mathbf{Fe}_3O_4$ (z) $\mathbf{C}_3H_3^+$

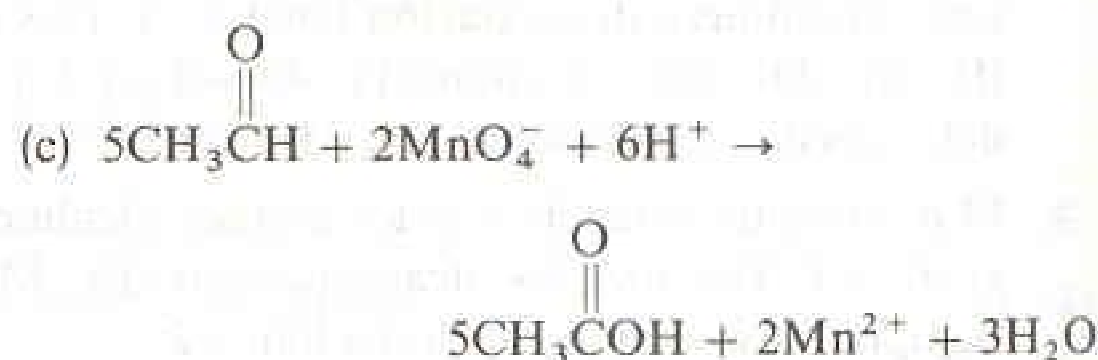
D-2. Identifique los agentes oxidante y reductor en el miembro izquierdo de cada una de las siguientes ecuaciones.

(a) $Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \rightarrow$



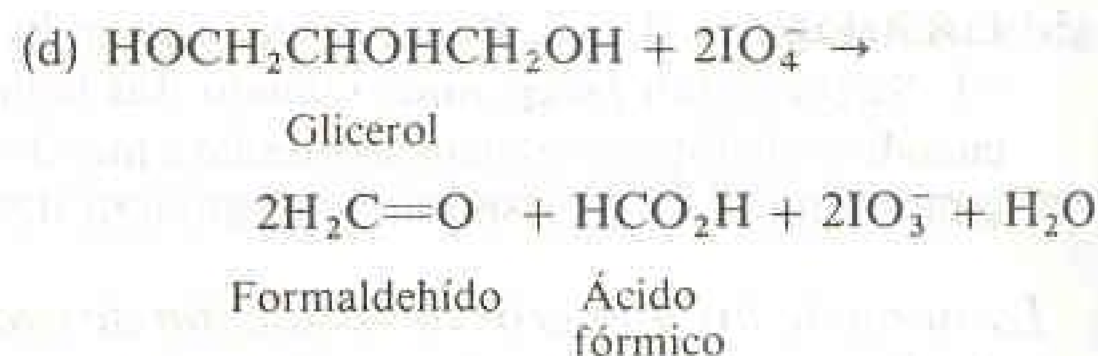
$2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O$

(b) $4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$



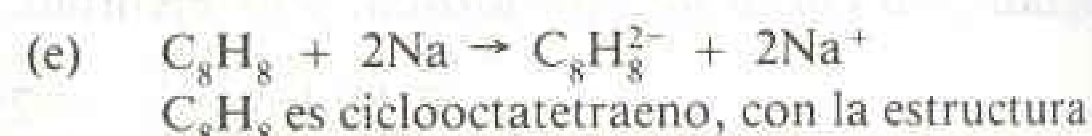
(c) $5CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow$

$5CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

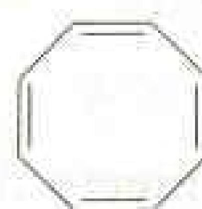


(d) $HOCH_2CHOHCH_2OH + 2IO_4^- \rightarrow$
Glicerol

$2H_2C{=}O + HCO_2H + 2IO_3^- + H_2O$
Formaldehído Ácido fórmico



(e) $C_8H_8 + 2Na \rightarrow C_8H_8^{2-} + 2Na^+$
C_8H_8 es ciclooctatetraeno, con la estructura



(f) $I_2 + OH^- \rightarrow HOI + I^-$
Hipoyodito

BALANCEO DE REACCIONES REDOX

Para balancear (o ajustar) una ecuación que implica oxidación y reducción, es preciso identificar primero qué elemento se oxida y qué otro se reduce. Después se divide la reacción global en dos *semirreacciones* imaginarias, una de las cuales comprende sólo oxidación y la otra sólo reducción. Aunque los electrones libres no aparecen en una ecuación global balanceada, sí aparecen en las semirreacciones balanceadas. Si se trata con soluciones acuosas, se procede a balancear cada semirreacción, haciendo uso de H_2O y una u otra de las especies H^+ y OH^-, según sea necesario. *Una ecuación está balanceada cuando el número de átomos de cada elemento es el mismo en cada miembro, y la carga global también es la misma en ambos lados.*[+]

Soluciones Ácidas

Los pasos por seguir se enumeran a continuación:

1. Se asignan números de oxidación a los elementos que se oxidan o se reducen.
2. Se separa la reacción en dos semirreacciones, una que implica oxidación y la otra, reducción.
3. Para cada semirreacción, se balancea el número de átomos que se oxidan o se reducen.
4. Se balancean los electrones para tomar en cuenta el cambio en el número de oxidación añadiendo electrones a un miembro de cada semirreacción.
5. Se balancean los átomos de oxígeno añadiendo H_2O a un miembro de cada semirreacción.
6. Se balancean los átomos de hidrógeno añadiendo H^+ a un miembro de cada semirreacción.
7. Se multiplica cada semirreacción por el número de electrones implicados en la otra semirreacción, de manera que el número de electrones de cada lado de la ecuación global se cancele. Luego, se suman las dos semirreacciones y se simplifican los coeficientes a los enteros más pequeños posibles.

EJEMPLO

Balancear la siguiente ecuación utilizando H^+, mas no OH^-:

$$\underset{+2}{Fe^{2+}} + \underset{\substack{+7\\ \text{Permanganato}}}{MnO_4^-} \rightleftharpoons \underset{+3}{Fe^{3+}} + \underset{+2}{Mn^{2+}}$$

Los pasos antes enumerados se aplican al presente ejemplo como sigue:

1. *Se asignan números de oxidación*. Éstos ya están asignados para cada especie que contiene Fe y Mn en la reacción anterior.

2. *Se separa la reacción en dos semirreacciones.*

Semirreacción de oxidación: $\underset{+2}{Fe^{2+}} \rightleftharpoons \underset{+3}{Fe^{3+}}$

Semirreacción de reducción: $\underset{+7}{MnO_4^-} \rightleftharpoons \underset{+2}{Mn^{2+}}$

[+] Un método del todo diferente para balancear por inspección reacciones redox complejas es el descrito por D. Kolb, *J. Chem. Ed.*, **58**, 642 (1981).

3. *Se balancean los átomos que se oxidan o que se reducen.* Puesto que sólo se tiene un átomo de Fe o de Mn en las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones, los átomos de Fe y de Mn ya están balanceados.

4. *Se balancean los electrones.* Se indican los electrones para dar cuenta de los cambios en cada estado de oxidación:

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

$$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

En el segundo caso, se requieren $5e^-$ del lado izquierdo para llevar Mn del estado +7 al +2.

5. *Se balancean los átomos de oxígeno.* No hay átomos de oxígeno en la semirreacción del Mn, por lo que se añaden cuatro moléculas de agua al miembro de la derecha:

$$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

6. *Se balancean los átomos de hidrógeno.* Ya está balanceada la ecuación del Fe. La ecuación del Mn requiere 8 H^+ en el miembro de la izquierda.

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

En este punto, cada semirreacción debe estar completamente balanceada (mismo número de átomos de cada elemento y de cargas en ambos miembros); *de no ser así se ha cometido un error.*

7. *Se multiplican y se suman las reacciones.* La ecuación del Fe se multiplica por 5 y la del Mn por 1, y se suman después:

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + \cancel{5e^-}$$

$$MnO_4^- + \cancel{5e^-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

La carga total en cada miembro es +17, y se encuentra el mismo número de cada átomo en ambos lados. La ecuación está balanceada.

EJEMPLO

Ahora puede considerarse la siguiente reacción, que corresponde a una *anfolización* (reacción opuesta a una dismutación; en una dismutación, un elemento en un estado de oxidación reacciona para formar el mismo elemento en estados de oxidación mayor y menor).

$$\underset{\substack{0\\ \text{Yodo}}}{I_2} + \underset{\substack{+5\\ \text{Yodato}}}{IO_3^-} + \underset{-1}{Cl^-} \rightleftharpoons \underset{+1\,-1}{ICl_2^-}$$

1. Los números de oxidación ya están asignados. Obsérvese que el valor para el cloro es de −1 en ambos miembros de la ecuación. Sólo el yodo participa en la transferencia electrónica.

2. Semirreacción de oxidación:

$$\underset{0}{I_2} \rightleftharpoons \underset{+1}{ICl_2^-}$$

Semirreacción de reducción:

$$\underset{+5}{IO_3^-} \rightleftharpoons \underset{+1}{ICl_2^-}$$

3. Es necesario balancear los átomos de I en la primera ecuación y añadir Cl^- a cada reacción para balancear el Cl.

$$I_2 + 4Cl^- \rightleftharpoons 2ICl_2^- \qquad IO_3^- + 2Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^-$$

4. Ahora se agregan electrones a cada una de ellas.

$$I_2 + 4Cl^- \rightleftharpoons 2ICl_2^- + 2e^- \qquad IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^-$$

La primera reacción requiere $2e^-$, puesto que se tienen dos átomos de I^-, cada uno de los cuales cambia de 0 a +1.

5. La segunda reacción requiere $3H_2O$ en el miembro de la derecha para balancear los átomos de oxígeno.

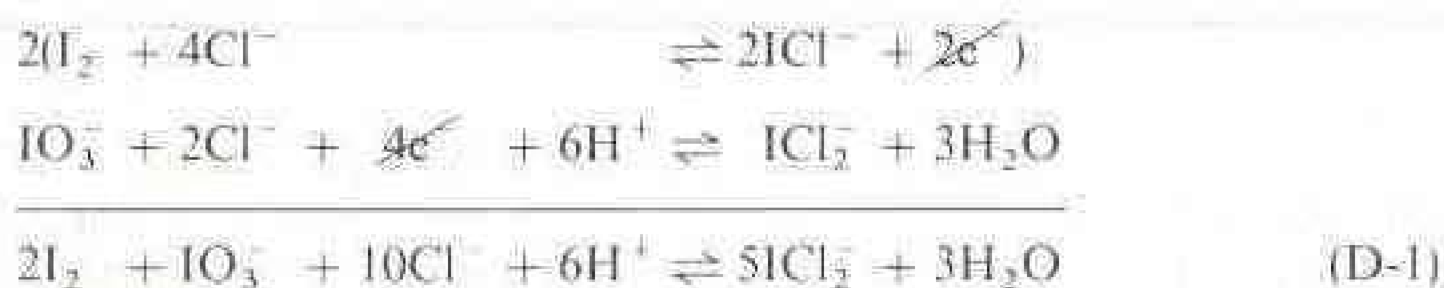
$$IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$$

6. La primera reacción está balanceada, pero la segunda requiere $6H^+$ en el miembro de la izquierda.

$$IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- + 6H^+ \rightarrow ICl_2^- + 3H_2O$$

A manera de comprobación, la carga de cada lado de esta semirreacción es igual a −1, y todos los átomos están balanceados.

7. Se multiplica y se suma.

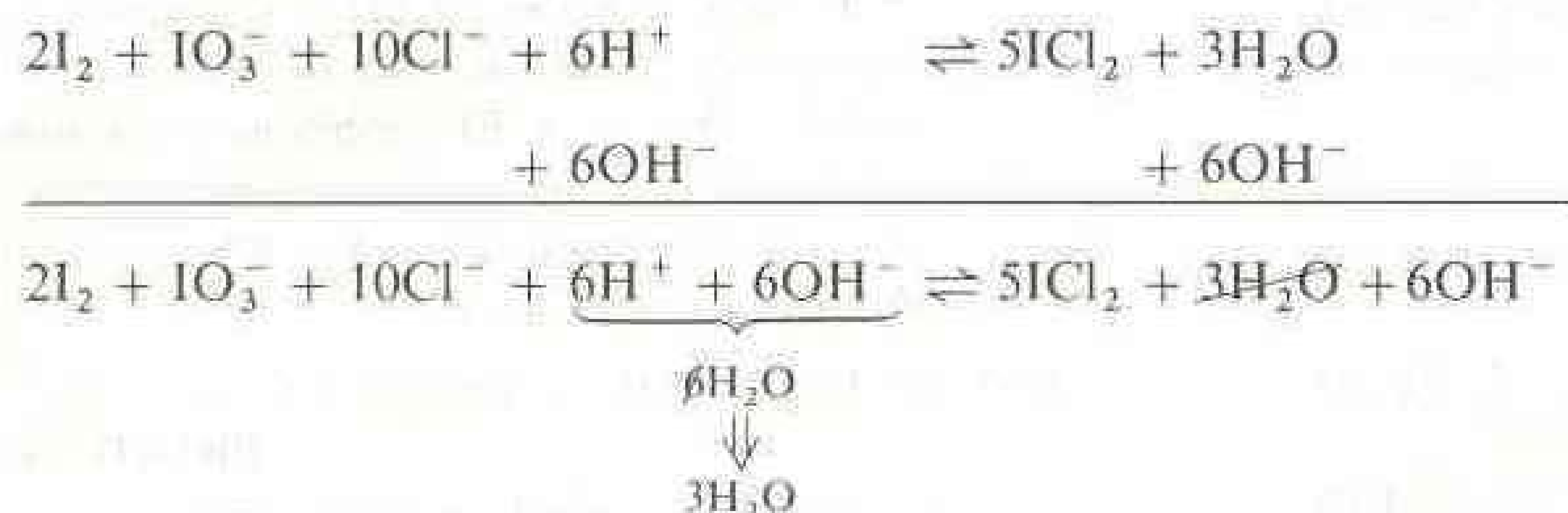


$$\begin{array}{l} 2(I_2 + 4Cl^- \qquad\qquad \rightleftharpoons 2ICl^- + \cancel{2e^-}) \\ IO_3^- + 2Cl^- + \cancel{4e^-} + 6H^+ \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O \\ \hline 2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5ICl_2^- + 3H_2O \end{array} \qquad \text{(D-1)}$$

La primera ecuación se multiplica por 2, de manera que se tenga el mismo número de electrones en cada semirreacción. Habría podido multiplicarse la primera ecuación por 4 y la segunda por 2, pero entonces todos los coeficientes simplemente se duplicarían. Suelen escribirse los coeficientes más pequeños.

Soluciones Básicas

El método preferido por muchos en el caso de las soluciones básicas consiste en balancear la ecuación primero con H^+. La respuesta puede entonces convertirse en una en la que se utiliza OH^- en su lugar. Esto se logra sumando a cada miembro de la ecuación un número de iones hidróxido igual al número de iones H^+ que aparecen en la ecuación. Por ejemplo, para balancear la ecuación D-1 con OH^- en lugar de H^+, se procede como sigue:



$$\begin{array}{l} 2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 6H^+ \qquad \rightleftharpoons 5ICl_2 + 3H_2O \\ \qquad\qquad\qquad + 6OH^- \qquad\qquad + 6OH^- \\ \hline 2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + \underbrace{6H^+ + 6OH^-}_{\substack{\cancel{6}H_2O \\ \Downarrow \\ 3H_2O}} \rightleftharpoons 5ICl_2 + \cancel{3H_2O} + 6OH^- \end{array}$$

Al observar que $6H^+ + 6OH^- = 6H_2O$ y cancelando $3H_2O$ en cada miembro, se tiene el resultado final:

$$2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 3H_2O \rightleftharpoons 5ICl_2 + 6OH^-$$

Problemas

D-3. Balancee las siguientes ecuaciones con H^+, pero no con OH^-.

(a) $Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Hg^{2+}$
(b) $Ag + NO_3^- \rightleftharpoons Ag^+ + NO$
(c) $VO^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + Sn^{4+}$
(d) $SeO_4^{2-} + Hg + Cl^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + Hg_2Cl_2$
(e) $CuS + NO_3^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$
(f) $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons I^- + S_4O_6^{2-}$
(g) $ClO_3^- + As_2S_3 \rightleftharpoons Cl^- + H_2AsO_4^- + SO_4^{2-}$
(h) $Cr_2O_7^{2-} + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + Cr^{3+}$
(i) $MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + MnO_4^-$
(j) $Hg_2SO_4 + Ca^{2+} + S_8 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + CaS_2O_3$
(k) $ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2 + O_2$

D-4. Balancee las siguientes ecuaciones con OH^-, mas no con H^+.

(a) $PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons ClO^- + Pb(OH)_3^-$
(b) $HNO_2 + SbO^+ \rightleftharpoons NO + Sb_2O_5$
(c) $Ag_2S + CN^- + O_2 \rightleftharpoons S + Ag(CN)_2^- + OH^-$
(d) $HO_2^- + Cr(OH)_3^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + OH^-$
(e) $ClO_2 + OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^-$
(f) $WO_3^- + O_2 \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + OH^-$
(g) $Mn_2O_3 + CN^- \rightleftharpoons Mn(CN)_6^{4-} + (CN)_2$
(h) $Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Cu + H_2O$
(i) $BH_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + H_2$
(j) $Mn_2O_3 + Hg + CN^- \rightleftharpoons Mn(CN)_6^{4-} + Hg(CN)_2$
(k) $MnO_4^- + H\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2OH \rightleftharpoons CH_2(CO_2^-)_2 + MnO_2$
(l) $K_3V_5O_{14} + HOCH_2CHOHCH_2OH \rightleftharpoons VO(OH)_2 + HCO_3^- + K^+$

Respuestas

D-1.

(a)	+1	(b)	+2	(c)	+6	(d)	+2
(e)	$-\frac{1}{2}$	(f)	+2	(g)	+3	(h)	+4
(i)	+2	(j)	+3	(k)	+1	(l)	+2
(m)	+4	(n)	+3	(o)	+2	(p)	0
(q)	−3	(r)	−2	(s)	+3	(t)	0
(u)	−4	(v)	+5	(w)	−2	(x)	+4
(y)	+8/3	(z)	−2/3				

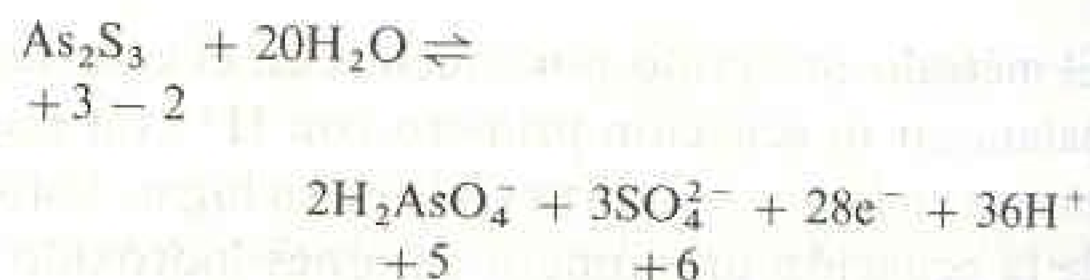
D-2.

	Agente oxidante	Agente reductor
(a)	$Cr_2O_7^{2-}$	Sn^{2+}
(b)	O_2	I^-
(c)	MnO_4^-	CH_3CHO
(d)	IO_4^-	Glicerol
(e)	C_8H_8	Na
(f)	I_2	I_2

La reacción (f) se llama *dismutación*, puesto que un elemento en un estado de oxidación se transforma en dos estados de oxidación diferentes: uno mayor y otro menor que el estado de oxidación de partida.

D-3. (a) $2Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2Hg^{2+}$
(b) $3Ag + NO_3^- + 4H^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + NO + 2H_2O$
(c) $4H^+ + 2VO^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2V^{3+} + Sn^{4+} + 2H_2O$
(d) $2Hg + 2Cl^- + SeO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + SeO_3^{2-} + H_2O$
(e) $3CuS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 8NO + 4H_2O$
(f) $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$
(g) $14ClO_3^- + 3As_2S_3 + 18H_2O \rightleftharpoons 14Cl^- + 6H_2AsO_4^- + 9SO_4^{2-} + 24H^+$
(h) $Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3CHO + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3CH_3CO_2H + 4H_2O$
(i) $4H^+ + 3MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$
(j) $2Hg_2SO_4 + 3Ca^{2+} + \frac{1}{2}S_8 + H_2O \rightleftharpoons 2Hg_2^{2+} + 3CaS_2O_3 + 2H^+$
(k) $2H^+ + 2ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2 + \frac{5}{2}O_2 + H_2O$

La semirreacción balanceada para As_2S_3 en la parte (g) es



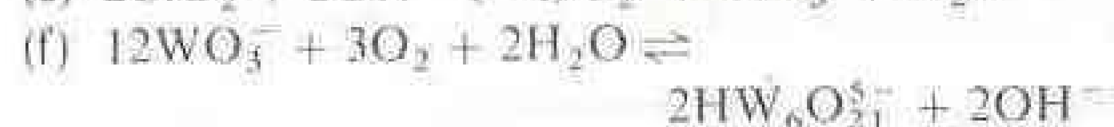
$$\underset{+3\ -2}{As_2S_3} + 20H_2O \rightleftharpoons 2\underset{+5}{H_2AsO_4^-} + 3\underset{+6}{SO_4^{2-}} + 28e^- + 36H^+$$

Puesto que As_2Se_3 es un solo compuesto, deben considerarse simultáneamente las reacciones $As_2S_3 \rightarrow H_2AsO_4^-$ y $As_2Se_3 \rightarrow SO_4^{2-}$. El cambio neto del número de oxidación para los *dos* átomos de As es $2(5-3) = +4$. El cambio neto del número de oxidación para los *tres* átomos de S es $3[6-(-2)] = +24$. Por tanto, $24 + 4 = 28e^-$ están implicados en la semirreacción.

D-4. (a) $H_2O + OH^- + PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + ClO^-$
(b) $4HNO_2 + 2SbO^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 4NO + Sb_2O_5 + 3H_2O$
(c) $Ag_2S + 4CN^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightleftharpoons S + 2Ag(CN)_2^- + 2OH^-$

(d) $2HO_2^- + Cr(OH)_3 \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + OH^- + 2H_2O$

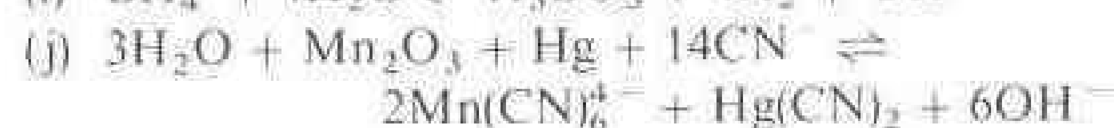
(e) $2ClO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$

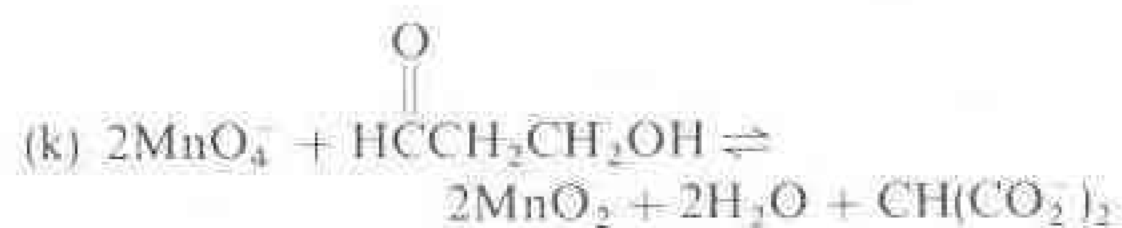

(f) $12WO_3^- + 3O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HW_6O_{21}^{5-} + 2OH^-$

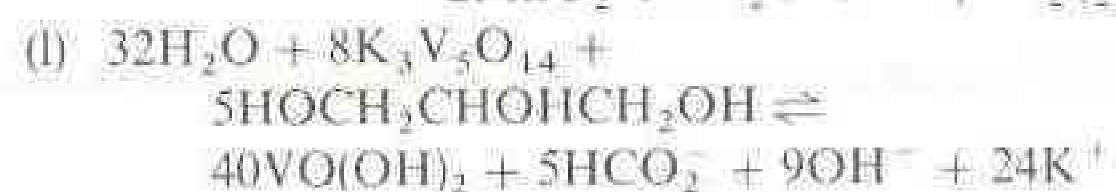
(g) $Mn_2O_3 + 14CN^- + 3H_2O \rightleftharpoons 2Mn(CN)_6^{4-} + (CN)_2 + 6OH^-$

(h) $Cu^{2+} + H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Cu + 2H_2O$

(i) $BH_4^- + 4H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 4H_2 + OH^-$


(j) $3H_2O + Mn_2O_3 + Hg + 14CN^- \rightleftharpoons 2Mn(CN)_6^{4-} + Hg(CN)_2 + 6OH^-$


(k) $2MnO_4^- + HC(=O)CH_2CH_2OH \rightleftharpoons 2MnO_2 + 2H_2O + CH_2(CO_2^-)_2$


(l) $32H_2O + 8K_3V_5O_{14} + 5HOCH_2CHOHCH_2OH \rightleftharpoons 40VO(OH)_2 + 5HCO_2^- + 9OH^- + 24K^+$

Para (k), la semirreacción orgánica es $8OH^- + C_3H_6O_2 \rightleftharpoons C_3H_2O_4^{2-} + 6e^- + 6H_2O$.
Para (l), las dos semirreacciones son $K_3V_5O_{14} + 9H_2O + 5e^- \rightleftharpoons 5VO(OH)_2 + 8OH^- + 3K^+$ y $C_3H_8O_3 + 11OH^- \rightleftharpoons 3HCO_2^- + 8e^- + 8H_2O$.

E Normalidad

La *normalidad,* N, de un reactivo redox es n veces la molaridad, donde n es el número de electrones cedidos o aceptados por esa especie en una reacción química.

$$\text{N} = n\text{M} \qquad \text{(E-1)}$$

Por ejemplo, en la semirreacción

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \text{(E-2)}$$

la normalidad del ion permanganato es cinco veces la molaridad, puesto que el MnO_4^- acepta $5e^-$. Si la molaridad del permanganato es 0.1 M, para la reacción

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad \text{(E-3)}$$

la normalidad es $5 \times 0.1 = 0.5$ N (que se lee "0.5 normal"). En esta reacción, cada ion Fe^{2+} cede un electrón. La normalidad del ion ferroso es *igual* a su molaridad, aunque se requieren cinco iones ferroso para balancear la reacción.

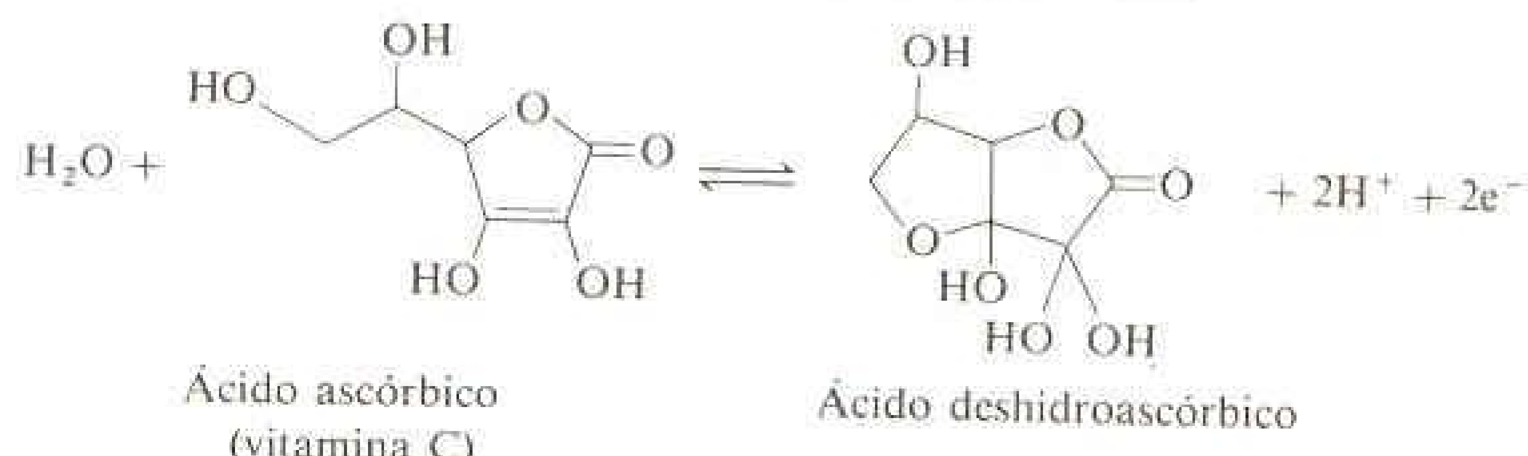
En la semirreacción

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O \qquad \text{(E-4)}$$

cada ion MnO_4^- acepta sólo *tres* electrones. Para esta reacción, la normalidad del permanganato es igual a tres veces su molaridad, y una solución de permanganato 0.06 N contiene MnO_4^- 0.02 M. La normalidad de una solución es el número de moles de "unidad reaccionante" por litro. Un mol de unidad reaccionante es un *equivalente*. Así, las unidades de normalidad son equivalentes por litro (equiv/L). Para los reactivos redox, *un equivalente es la cantidad de sustancia que puede ceder o aceptar un mol de electrones.* Sólo es posible hablar de equivalentes con respecto a una semirreacción en particular. Por ejemplo, en la Reacción E-2 se tienen cinco equivalentes por mol de MnO_4^-; pero en la Reacción E-4 sólo se tienen tres equivalentes por mol de MnO_4^-. La masa de sustancia que contiene un equivalente se llama *peso equivalente*. El peso fórmula del $KMnO_4$ es 158.003 9. Para la Reacciñ E-2, el peso equivalente del $KMnO_4$ es 158.033 9/5 = 31.606 8 g/equiv. Para la Reacción E-4, el peso equivalente del $KMnO_4$ es 158.033 9/3 = 52.678 0 g/equiv.

EJEMPLO

Hallar la normalidad de una solución que contiene 6.34 g de ácido ascórbico en 250 mL si la semirreacción relevante es

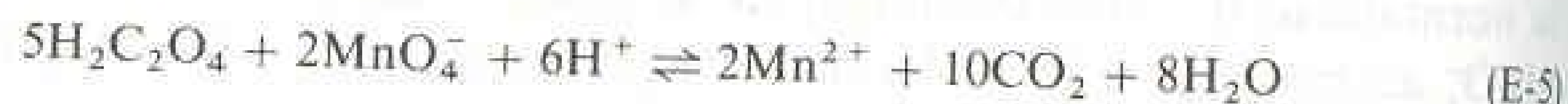


Ácido ascórbico (vitamina C) — Ácido deshidroascórbico

El peso fórmula del ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) es 176.126. En 6.34 g se tienen (6.34 g)/(176.126 g/mol) = 3.60×10^{-2} mol. Puesto que en este ejemplo cada mol contiene dos equivalentes, 6.34 g = (2 equiv/mol)(3.60×10^{-2} mol) = 7.20×10^{-2} equiv. La normalidad es (7.20×10^{-2} equiv)/(0.250 0 L) = 0.288 N.

EJEMPLO

¿Cuántos gramos de oxalato de potasio deben disolverse en 500.0 mL a fin de preparar una solución 0.100 N para titular MnO_4^-?



$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad \text{(E-5)}$$

Primero es necesario escribir la semirreacción del ácido oxálico:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Es claro que se tienen dos equivalentes por mol de ácido oxálico. De ahí que una solución 0.100 N es 0.050 0 M:

$$\frac{0.100\ \cancel{\text{equiv}}/\text{L}}{2\ \cancel{\text{equiv}}/\text{mol}} = 0.050\,0\ \text{mol/L} = 0.050\,0\ \text{M}$$

Por lo tanto, deben disolverse (0.050 mol/$\cancel{\text{L}}$)(0.500 0 $\cancel{\text{L}}$) = 0.025 0 mol en 500.0 mL. Puesto que el peso fórmula de $K_2C_2O_4$ es 166.216, se deben utilizar (0.025 0 mol) × (166.216 g/mol) = 4.15 g de oxalato de potasio.

La ventaja de la normalidad para el análisis titulométrico reside en la ecuación

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad \text{(E-6)}$$

donde N_1 es la normalidad del reactivo 1 y V_1 es su volumen; lo mismo se aplica para el reactivo 2. V_1 y V_2 pueden expresarse en cualesquiera unidades, siempre que se utilicen las mismas para ambos valores.

EJEMPLO

Según la Reacción E-5, para titular una solución que contiene 25.0 mL de ácido oxálico se requieren 13.78 mL de $KMnO_4$ 0.041 62 N. Hallar la normalidad y la molaridad del ácido oxálico. Al aplicar la ecuación E-6, se tiene

$$N_1(25.0\ \text{mL}) = (0.041\,62\ \text{N})(13.78\ \text{mL})$$

$$N_1 = 0.022\,94\ \text{equiv/L}$$

Puesto que en la Reacción E-5 se tienen dos equivalentes por mol de ácido oxálico,

$$\text{M} = \frac{\text{N}}{n} = \frac{0.022\,94}{2} = 0.011\,47\ \text{M}$$

La normalidad se utiliza a veces en la química ácido-base o en intercambio iónico. En lo que se refiere a ácidos y bases, el peso equivalente de un reactivo es la cantidad de éste que puede donar o aceptar un mol de H^+. En el caso del intercambio iónico, el peso equivalente es la masa del reactivo que contiene un mol de carga.

F Productos de Solubilidad†

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (M)
Ácidos: $L = N_3^-$				
AgL	8.56	2.8×10^{-9}	25	0
CuL	8.31	4.9×10^{-9}	25	0
Hg_2L_2	9.15	7.1×10^{-10}	25	0
$PdL_2(\alpha)$	8.57	2.7×10^{-9}	25	0
TlL	3.66	2.2×10^{-4}	25	0
Bromatos: $L = BrO_3^-$				
AgL	4.26	5.5×10^{-5}	25	0
$BaL \cdot H_2O$	5.11	7.8×10^{-6}	25	0.5
PbL_2	5.10	7.9×10^{-6}	25	0
TlL	3.78	1.7×10^{-4}	25	0
Bromuros: $L = Br^-$				
AgL	12.30	5.0×10^{-13}	25	0
CuL	8.3	$.5 \times 10^{-9}$	25	0
HgL_2	18.9	1.3×10^{-19}	25	0.5
Hg_2L_2	22.25	5.6×10^{-23}	25	0
PbL_2	5.68	2.1×10^{-6}	25	0
TlL	5.44	3.6×10^{-6}	25	0
Carbonatos: $L = CO_3^{2-}$				
Ag_2L	11.09	8.1×10^{-12}	25	0
BaL	8.30	5.0×10^{-9}	25	0
CaL(calcita)	8.22	6.0×10^{-9}	25	0
CaL(aragonita)	8.35	4.5×10^{-9}	25	0
CdL	13.74	1.8×10^{-14}	25	0
CoL	9.98	1.0×10^{-10}	25	0
CuL	9.63	2.3×10^{-10}	25	0
FeL	10.68	2.1×10^{-11}	25	0
La_2L_3	33.4	4.0×10^{-34}	25	0
MgL	7.46	3.5×10^{-8}	25	0
MnL	9.30	5.0×10^{-10}	25	0
NiL	6.87	1.3×10^{-7}	25	0
PbL	13.13	7.4×10^{-14}	25	0
SrL	9.03	9.3×10^{-10}	25	0
Y_2L_3	30.6	2.5×10^{-31}	25	0
ZnL	10.00	1.0×10^{-10}	25	0

† Las designaciones α, β o γ después de algunas fórmulas se refieren a formas cristalinas particulares (que se identifican habitualmente con letras griegas). A excepción del caso de los oxalatos, los datos relativos a las sales provienen de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 4 (Nueva York: Plenum Press, 1976). Los datos relativos a los oxalatos provienen de L. G. Sillén y A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Suppl. No. 1 (Londres: The Chemical Society, Special Publication No. 25, 1971). Otra fuente: R. M. H. Verbeeck et. al., *Chem.*, 23, 1922 (1984).

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (M)
Cianuros: L = CN^-				
AgL	15.66	2.2×10^{-16}	25	0
Hg_2L_2	39.3	5×10^{-40}	25	0
ZnL_2	15.5	3×10^{-16}	25	3
Cloruros: L = Cl^-				
AgL	9.74	1.8×10^{-10}	25	0
CuL	6.73	1.9×10^{-7}	25	0
Hg_2L_2	17.91	1.2×10^{-18}	25	0
PbL_2	4.78	1.7×10^{-5}	25	0
TlL	3.74	1.8×10^{-4}	25	0
Cobalticianuros: L = $Co(CN)_6^{3-}$				
Ag_3L	25.41	3.9×10^{-26}	25	0
$(Hg_2)_3L_2$	36.72	1.9×10^{-37}	25	0
Cromatos: L = CrO_4^{2-}				
Ag_2L	11.92	1.2×10^{-12}	25	0
BaL	9.67	2.1×10^{-10}	25	0
CuL	5.44	3.6×10^{-6}	25	0
Hg_2L	8.70	2.0×10^{-9}	25	0
Tl_2L	12.01	9.8×10^{-13}	25	0
Ferrocianuros: L = $Fe(CN)_6^{4-}$				
Ag_4L	44.07	8.5×10^{-45}	25	0
Cd_2L	17.38	4.2×10^{-18}	25	0
Pb_2L	18.02	9.5×10^{-19}	25	0
Zn_2L	15.68	2.1×10^{-16}	25	0
Fluoruros: L = F^-				
BaL_2	5.76	1.7×10^{-6}	25	0
CaL_2	10.41	3.9×10^{-11}	25	0
LiL	2.77	1.7×10^{-3}	25	0
MgL_2	8.18	6.6×10^{-9}	25	0
PbL_2	7.44	3.6×10^{-8}	25	0
SrL_2	8.54	2.9×10^{-9}	25	0
ThL_4	28.3	5×10^{-29}	25	3
Fosfatos: L = PO_4^{3-}				
Ag_3L	17.55	2.8×10^{-18}	25	0
BaHL ($\rightleftharpoons Ba^{2+} + HL^{2-}$)	7.40	4.0×10^{-8}	20	0
$CaHL \cdot 2H_2O$ ($\rightleftharpoons Ca^{2+} + HL^{2-}$)	6.58	2.6×10^{-7}	25	0
$FeL \cdot 2H_2O$	26.4	4×10^{-27}	25	0
$Fe_3L_2 \cdot 8H_2O$	36.0	1×10^{-36}	25	0
GaL	21.0	1×10^{-21}	25	1
Hg_2HL ($\rightleftharpoons Hg_2^{2+} + HL^{2-}$)	12.40	4.0×10^{-13}	25	0
InL	21.63	2.3×10^{-22}	25	1
LaL	22.43	3.7×10^{-23}	25	0.5
$MgHL \cdot 3H_2O$ ($\rightleftharpoons Mg^{2+} + HL^{2-}$)	5.78	1.7×10^{-6}	25	0
Pb_3L_2	43.53	3.0×10^{-44}	38	0
SrHL ($\rightleftharpoons Sr^{2+} + HL^{2-}$)	6.92	1.2×10^{-7}	20	0
$(VO)_3L_2$ ($\rightleftharpoons 3VO^{2+} + 2L^{3-}$)	25.1	8×10^{-26}	25	0
$Zn_3L_2 \cdot 4H_2O$	35.3	5×10^{-36}	25	0

(Continuación)

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (M)
Hidróxidos: $L = OH^-$				
$Ag_2O(\rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-)$	15.42	3.8×10^{-16}	25	0
$AlL_3(\alpha)$	33.5	3×10^{-34}	25	0
AuL_3	5.5	3×10^{-6}	25	0
$BaL_2 \cdot 8H_2O$	3.6	3×10^{-4}	25	0
CaL_2	5.19	6.5×10^{-6}	25	0
$CdL_2(\beta)$	14.35	4.5×10^{-15}	25	0
CeL_3	21.2	6×10^{-22}	25	0
CoL_2	14.9	1.3×10^{-15}	25	0
CoL_3	44.5	3×10^{-45}	19	0
CrL_3	29.8	1.6×10^{-30}	25	0.1
CuL_2	19.32	4.8×10^{-20}	25	0
Cu_2O ($\rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$	29.4	4×10^{-30}	25	0
FeL_2	15.1	7.9×10^{-16}	25	0
FeL_3	38.8	1.6×10^{-39}	25	0
GaL_3 (amorfo)	37	10^{-37}	25	0
HgO (rojo) ($\rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$)	25.44	3.6×10^{-26}	25	0
InL_3	36.9	1.3×10^{-37}	25	0
LaL_3	20.7	2×10^{-21}	25	0
MgL_2	11.15	7.1×10^{-12}	25	0
MnL_2	12.8	1.6×10^{-13}	25	0
NiL_2	15.2	6×10^{-16}	25	0
PbO (amarillo) ($\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	15.1	8×10^{-16}	25	0
Pb (rojo) ($\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	15.3	5×10^{-16}	25	0
PdL_2	28.5	3×10^{-28}	25	0
SnO ($\rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^-$)	26.2	6×10^{-27}	25	0
UO_2 ($\rightleftharpoons U^{4+} + 4OH^-$)	56.2	6×10^{-57}	25	0
UO_2L_2 ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2OH^-$	22.4	4×10^{-23}	25	0
VL_3	34.4	4.0×10^{-35}	25	0
VOL_2 ($\rightleftharpoons VO^{2+} + 2OH^-$)	23.5	3×10^{-24}	25	0
YL_3	23.2	6×10^{-24}	25	0
ZnL_2 (amorfo)	15.52	3.0×10^{-16}	25	0
Oxalatos: $L = C_2O_4^{2-}$				
BaL	6.0	1×10^{-6}	20	0.1
CaL	7.9	1.3×10^{-8}	20	0.1
La_2L_3	25.0	1×10^{-25}	20	0.1
SrL	6.4	4×10^{-7}	20	0.1
ThL_2	21.38	4.2×10^{-22}	25	1
UO_2L ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-}$)	8.66	2.2×10^{-9}	20	0.1
Sulfatos: $L = SO_4^{2-}$				
Ag_2L	4.83	1.5×10^{-5}	25	0
BaL	9.96	1.1×10^{-10}	25	0
CaL	4.62	2.4×10^{-5}	25	0
Hg_2L	6.13	7.4×10^{-7}	25	0
PbL	6.20	6.3×10^{-7}	25	0
RaL	10.37	4.3×10^{-11}	20	0
SrL	6.50	3.2×10^{-7}	25	0
Sulfuros: $L = S^{2-}$				
Ag_2L	50.1	8×10^{-51}	25	0
CdL	27.0	1×10^{-27}	25	0
$CoL(\alpha)$	21.3	5×10^{-22}	25	0

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (M)
CoL(β)	25.6	3×10^{-26}	25	0
CuL	36.1	8×10^{-37}	25	0
Cu_2L	48.5	3×10^{-49}	25	0
FeL	18.1	8×10^{-19}	25	0
HgL (negro)	52.7	2×10^{-53}	25	0
HgL (rojo)	53.3	5×10^{-54}	25	0
In_2L_3	69.4	4×10^{-70}	25	0
MnL (rosa)	10.5	3×10^{-11}	25	0
MnL (verde)	13.5	3×10^{-14}	25	0
NiL(α)	19.4	4×10^{-20}	25	0
NiL(β)	24.9	1.3×10^{-25}	25	0
NiL(γ)	26.6	3×10^{-27}	25	0
PbL	27.5	3×10^{-28}	25	0
SnL	25.9	1.3×10^{-26}	25	0
Tl_2L	21.2	6×10^{-22}	25	0
ZnL(α)	24.7	2×10^{-25}	25	0
ZnL(β)	22.5	3×10^{-23}	25	0
Tiocianatos: L = SCN^-				
AgL	11.97	1.1×10^{-12}	25	0
CuL	13.40	4.0×10^{-14}	25	5
HgL_2	19.56	2.8×10^{-20}	25	1
Hg_2L_2	19.52	3.0×10^{-20}	25	0
TlL	3.79	1.6×10^{-4}	25	0
Yodatos: L = IO_3^-				
AgL	7.51	3.1×10^{-8}	25	0
BaL_2	8.81	1.5×10^{-9}	25	0
CaL_2	6.15	7.1×10^{-7}	25	0
CdL_3	7.64	2.3×10^{-8}	25	0
CeL_3	10.86	1.4×10^{-11}	25	0
CrL_3	5.3	5×10^{-6}	25	0.5
Hg_2L_2	17.89	1.3×10^{-18}	25	0
LaL_3	10.99	1.0×10^{-11}	25	0
PbL_2	12.61	2.5×10^{-13}	25	0
SrL_2	6.48	3.3×10^{-7}	25	0
ThL_4	14.62	2.4×10^{-15}	25	0.5
TlL	5.51	3.1×10^{-6}	25	0
UO_2L_2 ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2IO_3^-$)	7.01	9.8×10^{-8}	25	0.2
YL_3	10.15	7.1×10^{-11}	25	0
ZnL_2	5.41	3.9×10^{-6}	25	0
Yoduros: L = I^-				
AgL	16.08	8.3×10^{-17}	25	0
CH_3CH_2HgL ($\rightleftharpoons CH_3CH_2Hg^2 + I^-$)	4.11	7.8×10^{-5}	25	1
CH_3HgL ($\rightleftharpoons CH_3Hg^+ + I^-$)	11.46	3.5×10^{-12}	20	1
CuL	12.0	1×10^{-12}	25	0
Hg_2L_2	27.95	1.1×10^{-28}	25	0.5
PbL_2	8.10	7.9×10^{-9}	25	0
SnL_2	5.08	8.3×10^{-6}	25	4
TlL	7.23	5.9×10^{-8}	25	0

G Constantes de Acidez†

Nombre	Estructura†	pK_a‡	K_a
Ácido acético (ácido etanoico)	CH_3CO_2H	4.757	1.75×10^{-5}
Alanina	NH_3^+ – CHCH$_3$ – CO_2H	2.348 (CO_2H) 9.867 (NH_3)	4.49×10^{-3} 1.36×10^{-10}
Aminobenceno (anilina)	C_6H_5–NH_3^+	4.601	2.51×10^{-5}
Ácido 4-aminobencensulfónico (ácido sulfanílico)	^-O_3S–C_6H_4–$\overset{+}{N}H_3$	3.232	5.86×10^{-4}
Ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico)	C_6H_4(NH_3^+)(CO_2H)	2.08 (CO_2H) 4.96 (NH_3)	8.3×10^{-3} 1.10×10^{-5}
2-Aminoetanotiol (2-mercaptoetilamina)	$HSCH_2CH_2NH_3^+$	8.21 (SH) ($\mu = 0.1$) 10.71 (NH_3) ($\mu = 0.1$)	6.2×10^{-9} 1.95×10^{-11}
2-Aminofenol (etanolamina)	$HOCH_2CH_2NH_3^+$	9.498	3.18×10^{-10}
2-Aminofenol	C_6H_4(OH)(NH_3^+)	4.78 (NH_3) (20°) 9.97 (OH) (20°)	1.66×10^{-5} 1.05×10^{-10}
Amoniaco	NH_4^+	9.244	5.70×10^{-10}
Arginina	NH_3^+ – CHCH$_2$CH$_2$CH$_2$NHC(=NH_2^+)(NH_2) – CO_2H	1.823 (CO_2H) 8.991 (NH_3) (12.48) (NH_2)	1.50×10^{-2} 1.02×10^{-9} 3.3×10^{-13}

† Cada ácido se representa en su forma protonada. Los protones ácidos se indican en tipo negrilla.

‡ Los valores de pK_a se refieren a 25°C y fuerza iónica nula salvo indicación contraria. Los valores entre paréntesis se consideran menos fiables. Datos procedentes de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants* (Nueva York: Plenum Press, 1974).

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido arsénico (Arseniato de hidrógeno)	$HO{-}As(=O)(OH){-}OH$	2.24 6.96 11.50	5.8×10^{-3} 1.10×10^{-7} 3.2×10^{-12}
Ácido arsenioso (arsenito de hidrógeno)	$As(OH)_3$	9.29	5.1×10^{-10}
Asparagina	$NH_3^+CH(CO_2H)CH_2C(=O)NH_2$	2.14 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 8.72 (NH_3) ($\mu = 0.1$)	7.2×10^{-3} 1.9×10^{-9}
Ácido aspártico	$NH_3^+CH(CO_2H)CH_2CO_2H$	1.990 (α-CO_2H) 3.900 (β-CO_2H) 10.002 (NH_3)	1.02×10^{-2} 1.26×10^{-4} 9.95×10^{-11}
Aziridina (dimetilenimina)	(anillo de aziridina) NH_2^+	8.04	9.1×10^{-9}
Ácido bencen-1,2,3,-tricarboxílico (ácido hemimelítico)	$C_6H_3(CO_2H)_3$ (1,2,3)	2.88 4.75 7.13	1.32×10^{-3} 1.78×10^{-5} 7.4×10^{-8}
Ácido benzoico	$C_6H_5{-}CO_2H$	4.202	6.28×10^{-5}
Bencilamina	$C_6H_5{-}CH_2NH_3^+$	9.35	4.5×10^{-10}
2,2'-Bipiridina	(2,2'-bipiridina con N^+H)	4.35	4.5×10^{-5}
Ácido bórico (borato de hidrógeno)	$B(OH)_3$	9.236 (12.74) (20°) (13.80) (20°)	5.81×10^{-10} 1.82×10^{-13} 1.58×10^{-14}
Ácido bromoacético	$BrCH_2CO_2H$	2.902	1.25×10^{-3}
Butano-2,3-diona dioxima (dimetilglioxima)	$HON{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}NOH$	10.66 12.0	2.2×10^{-11} 1×10^{-12}
Ácido butanoico	$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	4.981	1.52×10^{-5}
Ácido *cis*-butenodioico (ácido maleico)	*cis*-$HO_2CCH{=}CHCO_2H$	1.910 6.332	1.23×10^{-2} 4.66×10^{-7}
Ácido *trans*-butenodioico (ácido fumárico)	*trans*-$HO_2CCH{=}CHCO_2H$	3.053 4.494	8.85×10^{-4} 3.21×10^{-5}
Butilamina	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+$	10.640	2.29×10^{-11}

(Continuación)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido carbónico[a] (carbonato de hidrógeno)	$HO-C(=O)-OH$	6.352 10.329	4.45×10^{-7} 4.69×10^{-11}
Ácido cloroacético	$ClCH_2CO_2H$	2.865	1.36×10^{-3}
Ácido 3-cloropropanoico	$ClCH_2CH_2CO_2H$	4.11	7.8×10^{-5}
Ácido cloroso (clorito de hidrógeno)	$HOCl{=}O$	1.95	1.12×10^{-2}
Ácido crómico (cromato de hidrógeno)	$HO-Cr(=O)_2-OH$	−0.2 (20°) 6.51	1.6 3.1×10^{-7}
Ácido cítrico (ácido 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico)	$HO_2CCH_2C(CO_2H)(OH)CH_2CO_2H$	3.128 4.761 6.396	7.44×10^{-4} 1.73×10^{-5} 4.02×10^{-7}
Ácido cianoacético	$NCCH_2CO_2H$	2.472	3.37×10^{-3}
Ciclohexilamina	$C_6H_{11}-NH_3^+$	10.64	2.3×10^{-11}
Cisteína	$NH_3^+-CH(CH_2SH)-CO_2H$	(1.71) (CO_2H) 8.36 (SH) 10.77 (NH_3)	1.95×10^{-2} 4.4×10^{-9} 1.70×10^{-11}
Ácido dicloracético	Cl_2CHCO_2H	1.30	5.0×10^{-2}
Dietilamina	$(CH_3CH_2)_2NH_2^+$	10.933	4.7×10^{-10}
1,2-Dihidroxibenceno (catecol)	$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	9.40 12.8	4.0×10^{-10} 1.6×10^{-13}
1,3-Dihidroxibenceno (resorcinol)	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	9.30 11.06	5.0×10^{-10} 8.7×10^{-12}
Ácido D-2,3-dihidroxibutanodioico (ácido D-tartárico)	$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$	3.036 4.366	9.20×10^{-4} 4.31×10^{-5}
2,3-Dimercaptopropanol	$HOCH_2CH(SH)CH_2SH$	8.58 ($\mu = 0.1$) 10.68 ($\mu = 0.1$)	2.6×10^{-9} 2.1×10^{-11}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH_2^+$	10.774	1.68×10^{-11}
Etano-1,2-ditiol	$HSCH_2CH_2SH$	8.85 (30°, $\mu = 0.1$) 10.43 (30°, $\mu = 0.1$)	1.4×10^{-9} 3.7×10^{-11}
Etilamina	$CH_3CH_3NH_3^+$	10.636	2.31×10^{-11}

[a] Se considera que la concentración de "ácido carbónico" es la suma $[H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$. Véase el Recuadro 5-5.

(*Continuación*)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Etilendiamina (1,2-diaminoetano)	$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$	6.848 9.928	1.42×10^{-7} 1.18×10^{-10}
Ácido etilendinitrilotetracético (EDTA)	$(HO_2CCH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CO_2H)_2$	0.0 (CO_2H) ($\mu = 1.0$) 1.5 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 2.0 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 2.68 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 6.11 (NH) ($\mu = 0.1$) 10.17 (NH) ($\mu = 0.1$)	1.0 0.032 0.010 0.002 1 7.8×10^{-7} 6.8×10^{-11}
Ácido fórmico (ácido metanoico)	HCO_2H	3.745	1.80×10^{-4}
Ácido glutámico	NH_3^+ | $CHCH_2CH_2CO_2H$ | CO_2H	2.23 (α-CO_2H) 4.42 (γ-CO_2H) 9.95 (NH_3)	5.9×10^{-3} 3.8×10^{-5} 1.12×10^{-10}
Glutamina	NH_3^+, O || ; $CHCH_2CH_2CNH_2$ | CO_2H	2.17 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 9.01 (NH_3) ($\mu = 0.1$)	6.8×10^{-3} 9.8×10^{-10}
Glicina (ácido aminoacético)	NH_3^+ | CH_2 | CO_2H	2.350 (CO_2H) 9.778 (NH_3)	4.47×10^{-3} 1.67×10^{-10}
Guanidina	$^+NH_2$ || $H_2N—C—NH_2$	13.54 (27°, $\mu = 1.0$)	2.9×10^{-14}
Ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico)	$HO_2CCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	4.42 5.42	3.8×10^{-5} 3.8×10^{-6}
Hexano-2,4-diona	O O || || $CH_3CCH_2CCH_2CH_3$	9.38	4.2×10^{-10}
Histidina	NH_3^+ | $CHCH_2$–(imidazolio: NH, $\overset{+}{N}$H) | CO_2H	1.7 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 6.02 (NH) ($\mu = 0.1$) 9.08 (NH_3) ($\mu = 0.1$)	2×10^{-2} 9.5×10^{-7} 8.3×10^{-10}
Ácido hidrazoico (azida de hidrógeno)	$HN{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{N}$	4.65	2.2×10^{-5}
Cianato de hidrógeno	$HOC{\equiv}N$	3.48	3.3×10^{-4}
Cianuro de hidrógeno	$HC{\equiv}N$	9.21	6.2×10^{-10}
Fluoruro de Hidrógeno	HF	3.17	6.8×10^{-4}
Peróxido de Hidrógeno	HOOH	11.65	2.2×10^{-12}
Sulfuro de Hidrógeno	H_2S	7.02 13.9†	9.5×10^{-8} 1.3×10^{-14}†
Tiocianato de Hidrógeno	$HSC{\equiv}N$	0.9	0.13
Ácido hidroxiacético (ácido glicólico)	$HOCH_2CO_2H$	3.831	1.48×10^{-4}

† Para H_2S, un mejor valor de pK_2 probablemente se encuentra en el intervalo de 17 a 19 R. J. Myers, *J. Chem. Ed.*, **63**, 687 (1986); S. Licht, F. Forouzan y K. Longo, *Anal. Chem.*, **62**, 1356 (1990)]. Para los problemas de este libro se utilizó el valor pK_2 = 13.9.

(*Continuación*)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Hidroxibenceno (fenol)	C_6H_5—OH	9.98	1.05×10^{-10}
Ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico)	$C_6H_4(CO_2H)(OH)$	2.97 (CO_2H) 13.74 (OH)	1.07×10^{-3} 1.82×10^{-14}
Ácido L-hidroxibutanodioico (ácido málico)	$HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$	3.459 5.097	3.48×10^{-4} 8.00×10^{-6}
Hidroxilamina	$HO\overset{+}{N}H_3$	5.96	1.10×10^{-6}
8-Hidroxiquinolina (oxina)	HO, NH^+ (quinolinio)	4.91 (NH) 9.81 (OH)	1.23×10^{-5} 1.55×10^{-10}
Ácido hipobromoso (hipobromito de hidrógeno)	HOBr	8.63	2.3×10^{-9}
Ácido hipocloroso (hipoclorito de hidrógeno)	HOCl	7.53	3.0×10^{-8}
Ácido hipoyodoso (hipoyodito de hidrógeno)	HOI	10.64	2.3×10^{-11}
Ácido hipofosforoso (hipofosfito de hidrógeno)	$H_2P(=O)OH$	1.23	5.9×10^{-2}
Imidazol (1,3-diazol)	NH^+, N—H (anillo)	6.993	1.02×10^{-7}
Ácido iminodiacético	$H_2\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_2$	1.82 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 2.84 (CO_2H) 9.79 (NH_2)	1.51×10^{-2} 1.45×10^{-3} 1.62×10^{-10}
Ácido yódico (yodato de hidrógeno)	$HOI(=O)=O$	0.77	0.17
Ácido yodoacético	ICH_2CO_2H	3.175	6.68×10^{-4}
Isoleucina	NH_3^+—$CHCH(CH_3)CH_2CH_3$—CO_2H	2.319 (CO_2H) 9.754 (NH_3)	4.80×10^{-3} 1.76×10^{-10}
Leucina	NH_3^+—$CHCH_2CH(CH_3)_2$—CO_2H	2.329 (CO_2) 9.747 (NH_3)	4.69×10^{-3} 1.79×10^{-10}
Lisina	NH_3^+—$CHCH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$—CO_2H	2.04 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 9.08 (α-NH_3) ($\mu = 0.1$) 10.69 (ε-NH_3) ($\mu = 0.1$)	9.1×10^{-3} 8.3×10^{-10} 2.0×10^{-11}

(Continuación)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido malónico (ácido propanodioico)	$HO_2CCH_2CO_2H$	2.847 5.696	1.42×10^{-3} 2.01×10^{-6}
Ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico)	$HSCH_2CO_2H$	(3.60) (CO_2H) 10.55 (SH)	2.5×10^{-4} 2.82×10^{-11}
2-Mercaptoetanol	$HSCH_2CH_2OH$	9.72	1.91×10^{-10}
Metionina	NH_3^+ $CHCH_2CH_2SCH_3$ CO_2H	2.20 ($\mu = 0.1$) 9.05 ($\mu = 0.1$)	6.3×10^{-3} 8.9×10^{-10}
2-Metoxianilina (*o*-anisidina)	OCH_3, $\overset{+}{N}H_3$	4.527	2.97×10^{-5}
4-Metoxianilina (*p*-anisidina)	CH_3O—, —$\overset{+}{N}H_3$	5.357	4.40×10^{-6}
Metilamina	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	10.64	2.3×10^{-11}
2-Metilanilina (*o*-toluidina)	CH_3, $\overset{+}{N}H_3$	4.447	3.57×10^{-5}
4-Metilanilina (*p*-toluidina)	CH_3—, —$\overset{+}{N}H_3$	5.084	8.24×10^{-6}
2-Metilfenol (*o*-cresol)	CH_3, OH	10.09	8.1×10^{-11}
4-Metilfenol (*p*-cresol)	CH_3—, —OH	10.26	5.5×10^{-11}
Morfolina (perhidro-1,4-oxazina)	O, NH_2^+	8.492	3.22×10^{-9}
Ácido 1-naftoico	CO_2H	3.70	2.0×10^{-4}
Ácido 2-naftoico	CO_2H	4.16	6.9×10^{-5}
1-Naftol	OH	9.34	4.6×10^{-10}

(*Continuación*)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
2-Naftol	(2-naftol: naftaleno con OH)	9.51	3.1×10^{-10}
Ácido nitrilotriacético	$H\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_3$	1.1 (CO_2H) (20°, $\mu = 1.0$) 1.650 (CO_2H) (20°) 2.940 (CO_2H) (20°) 10.334 (NH) (20°)	8×10^{-2} 2.24×10^{-2} 1.15×10^{-3} 4.63×10^{-11}
Ácido 2-nitrobenzoico	(anillo bencénico con NO_2 y CO_2H en orto)	2.179	6.62×10^{-3}
Ácido 3-nitrobenzoico	(anillo bencénico con NO_2 y CO_2H en meta)	3.449	3.56×10^{-4}
Ácido 4-nitrobenzoico	$O_2N-C_6H_4-CO_2H$	3.442	3.61×10^{-4}
Nitroetano	$CH_3CH_2NO_2$	8.57	2.7×10^{-9}
2-Nitrofenol	(anillo bencénico con NO_2 y OH en orto)	7.21	6.2×10^{-8}
3-Nitrofenol	(anillo bencénico con NO_2 y OH en meta)	8.39	4.1×10^{-9}
4-Nitrofenol	$O_2N-C_6H_4-OH$	7.15	7.1×10^{-8}
2,4-Dinitrofenol	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-OH$	4.11	7.8×10^{-5}
N-Nitrosofenilhidroxilamina (cupferrón)	$C_6H_5-N(NO)OH$	4.16 ($\mu = 0.1$)	6.9×10^{-5}
Ácido nitroso	HON=O	3.15	7.1×10^{-4}
Ácido oxálico (ácido etanodioico)	HO_2CCO_2H	1.252 4.266	5.60×10^{-2} 5.42×10^{-5}
Ácido oxoacético (ácido glioxílico)	$HC(=O)CO_2H$	3.46	3.5×10^{-4}
Ácido oxobutanodioico (ácido oxalacético)	$HO_2CCH_2C(=O)CO_2H$	2.56 4.37	2.8×10^{-3} 4.3×10^{-5}

(Continued)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido 2-oxopentanodioico (ácido α-cetoglutárico)	$HO_2CCH_2CH_2C(=O)CO_2H$	1.85 ($\mu = 0.5$) 4.44 ($\mu = 0.5$)	1.41×10^{-2} 3.6×10^{-2}
Ácido 2-oxopropanoico (ácido pirúvico)	$CH_3C(=O)CO_2H$	2.55	2.8×10^{-3}
Ácido 1,5-pentanodioico (ácido glutárico)	$HO_2CCH_2CH_2CH_2CO_2H$	4.34 5.43	4.6×10^{-5} 3.7×10^{-6}
Ácido pentanoico (ácido valérico)	$CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$	4.843	1.44×10^{-5}
1,10-Fenantrolina	$\overset{+}{N}H$ N	4.86	1.38×10^{-5}
Ácido fenilacético	$C_6H_5-CH_2CO_2H$	4.310	4.90×10^{-5}
Fenilalanina	NH_3^+ $CHCH_2-C_6H_5$ CO_2H	2.20 (CO_2H) 9.31 (NH_3)	6.3×10^{-3} 4.9×10^{-10}
Ácido fosfórico[†] (fosfato de hidrógeno)	$HO-P(=O)(OH)-OH$	2.148 7.199 12.15	7.11×10^{-3} 6.32×10^{-8} 7.1×10^{-13}
Ácido fosforoso (fosfito de hidrógeno)	$HP(=O)(OH)-OH$	1.5 6.79	3×10^{-2} 1.62×10^{-7}
Ácido ftálico (ácido bencen-1,2-dicarboxílico)	$C_6H_4(CO_2H)_2$	2.950 5.408	1.12×10^{-3} 3.90×10^{-6}
Piperazina (perhidro-1,4-diazina)	$H_2\overset{+}{N}$ $\overset{+}{N}H_2$	5.333 9.731	4.65×10^{-6} 1.86×10^{-10}
Piperidina	$\overset{+}{N}H_2$	11.123	7.53×10^{-12}
Prolina	$-CO_2H$ N $^+H_2$	1.952 (CO_2H) 10.640 (NH_2)	1.12×10^{-2} 2.29×10^{-11}
Ácido propanoico	$CH_3CH_2CO_2H$	4.874	1.34×10^{-5}
Ácido propenoico (ácido acrílico)	$H_2C{=}CHCO_2H$	4.258	5.52×10^{-5}
Propilamina	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	10.566	2.72×10^{-11}

† pK_3 según A. G. Miller y J. W. Macklin, *Anal. Chem.*, **55**, 684 (1983).

(*Continuación*)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Piridina (azina)	NH^+	5.229	5.90×10^{-6}
Ácido piridin-2-carboxílico (ácido picolínico)	NH^+, CO_2H	1.01 5.39	9.8×10^{-2} 4.1×10^{-6}
Ácido piridin-3-carboxílico (ácido nicotínico)	HO_2C, NH^+	2.05 4.81	8.9×10^{-3} 1.55×10^{-5}
Piridoxal-5-fosfato	HO—PO(=O)(HO)—O, O=CH, OH, CH_3, N $^+$H	1.4 (POH) ($\mu = 0.1$) 3.44 (OH) ($\mu = 0.1$) 6.01 (POH) ($\mu = 0.1$) 8.45 (NH) ($\mu = 0.1$)	0.04 3.6×10^{-4} 9.8×10^{-7} 3.5×10^{-9}
Ácido pirofosfórico (difosfato de hidrógeno)	$(HO)_2P(=O)OP(=O)(OH)_2$	0.8 2.2 6.70 9.40	0.16 6×10^{-3} 2.0×10^{-7} 4.0×10^{-10}
Pirrolidina	NH_2^+	11.305	4.95×10^{-12}
Serina	NH_3^+—$CHCH_2OH$—CO_2H	2.187 9.209	6.50×10^{-3} 6.18×10^{-10}
Ácido succínico (ácido butanodioico)	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	4.207 5.636	6.21×10^{-5} 2.31×10^{-6}
Ácido sulfúrico (sulfato de hidrógeno)	HO—S(=O)(=O)—OH	1.99 (pK_2)	1.02×10^{-2}
Ácido sulfuroso (sulfito de hidrógeno)	HOS(=O)OH	1.91 7.18	1.23×10^{-2} 6.6×10^{-8}

(Continuación)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido tiosulfúrico (tiosulfato de hidrógeno)	HOS(=O)(=S)OH	0.6 1.6	0.3 3×10^{-2}
Treonina	NH_3^+–CHCHOHCH$_3$–CO_2H	2.088 (CO_2H) 9.100 (NH_3)	8.17×10^{-3} 7.94×10^{-10}
Ácido tricloroacético	Cl_3CCO_2H	0.66 ($\mu = 0.1$)	0.22
Trietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_3NH^+$	7.762	1.73×10^{-8}
Trietilamina	$(CH_3CH_2)_3NH^+$	10.715	1.93×10^{-11}
1,2,3-Trididroxibenceno (pirogalol)	benceno con OH, OH, OH	8.94 11.08 (14)	1.15×10^{-9} 8.3×10^{-12} 10^{-14}
Trimetilamina	$(CH_3)_3NH^+$	9.800	1.58×10^{-10}
Tris(hidroximetil) aminometano (TRIS o THAM)	$(HOCH_2)_3CNH_3^+$	8.075	8.41×10^{-9}
Triptófano	NH_3^+–CHCH$_2$–(indol, N–H)–CO_2H	2.35 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 9.33 (NH_3) ($\mu = 0.1$)	4.5×10^{-3} 4.7×10^{-10}
Tirosina	NH_3^+–CHCH$_2$–C_6H_4–OH–CO_2H	2.17 (CO_2H) ($\mu = 0.1$) 9.19 (NH_3) 10.47 (OH)	6.8×10^{-3} 6.5×10^{-10} 3.4×10^{-11}
Valina	NH_3^+–CHCH$(CH_3)_2$–CO_2H	2.286 (CO_2H) 9.718 (NH_3)	5.18×10^{-3} 1.91×10^{-10}
Agua †	H_2O	13.996	1.01×10^{-14}

† La constante dada para el agua es K_w.

H Potenciales Estándares de Reducción†

Reacción	$E°$ (volts)	$dE°/dT$ (mV/K)
Aluminio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.677	0.533
$AlCl^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + Cl^-$	−1.802	
$AlF_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 6F^-$	−2.069	
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 4OH^-$	−2.328	−1.13
Antimonio		
$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O$	0.208	
$Sb_2O_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb(s) + 3H_2O$	0.147	−0.369
$Sb(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons SbH_3(g)$	−0.510	−0.030
Arsénico		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0.575	−0.257
$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As(s) + 3H_2O$	0.247 5	−0.505
$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g)$	−0.238	−0.029
Bario		
$Ba^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Ba$ (en Hg)	−1.717	
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2.906	−0.401
Berilio		
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	−1.968	0.60
Bismuto		
$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s)$	0.308	0.18
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	0.16	
$BiOCl(s) + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O + Cl^-$	0.160	
Boro		
$2B(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons B_2H_6(g)$	−0.150	−0.296
$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 4B(s) + 7H_2O$	−0.792	
$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B(s) + 3H_2O$	−0.889	−0.492
Bromo		
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BrO_3^- + H_2O$	1.745	−0.511
$HOBr + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + H_2O$	1.584	−0.75
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1.513	−0.419
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.098	−0.499
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.078	−0.611
$Br_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3Br^-$	1.062	−0.512
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0.766	−0.94
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0.613	−1.287

† Todas las especies son acuosas a menos de que se indique otra cosa. El estado de referencia para las amalgamas es el de una solución infinitamente diluida del elemento en Hg. El coeficiente de temperatura, $dE°/dT$, permite calcular el potencial estándar, $E°(T)$, a la temperatura T: $E°(T) = E° + (dE°/dT)\Delta T$, donde ΔT es $T - 298.15$ K. Obsérvese que las unidades de $dE°/dT$ son mV/K.

FUENTE: La fuente más autorizada es S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1 (1989). Datos complementarios provienen de L. G. Sillén y A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (Londres: The Chemical Society, Special Publications No. 17 y 25, 1964 y 1971); G. Milazzo y S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials* (Nueva York: Wiley, 1978); T. Mussini, P. Longhi y S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 169 (1985). Otra fuente adecuada es A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution* (Nueva York: Marcel Dekker, 1985).

Reacción	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Cadmio		
$Cd^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Cd(\text{en } Hg)$	−0.380	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.402	−0.029
$Cd(C_2O_4)(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + C_2O_4^{2-}$	−0.522	
$Cd(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 2C_2O_4^{2-}$	−0.572	
$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 4NH_3$	−0.613	
$CdS(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + S^{2-}$	−1.175	
Calcio		
$Ca(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CaH_2(s)$	0.776	
$Ca^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Ca(\text{en } Hg)$	−2.003	
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.868	−0.186
$Ca(\text{acetato})^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + \text{acetato}^-$	−2.891	
$CaSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + SO_4^{2-}$	−2.936	
$Ca(\text{malonato})(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + \text{malonato}^{2-}$	−3.608	
Carbono		
$C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$	0.731	
$O{=}C_6H_4{=}O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HO{-}C_6H_4{-}OH$	0.700	
$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O$	0.583	−0.039
Ácido deshidroascórbico + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ ácido ascórbico	0.390	
$(CN)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN$	0.373	
$H_2CO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3OH$	0.237	−0.51
$C(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_4(g)$	0.131 5	−0.209 2
$HCO_2H + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2CO + H_2O$	−0.029	−0.63
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	−0.103 8	−0.397 7
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCO_2H$	−0.114	−0.94
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0.432	−1.76
Cerio		
$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1.72	1.54
	1.70 $HClO_4$ 1 F	
	1.44 H_2SO_4 1 F	
	1.61 HNO_3 1 F	
	1.28 HCl 1 F	
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce(s)$	−2.336	0.280
Cesio		
$Cs^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Cs(\text{en } Hg)$	−1.950	
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	−3.026	−1.172
Cloro		
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HOCl + H_2O$	1.674	0.55
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	1.630	−0.27
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	1.458	−0.347
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.396	−0.72
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.360 4	−1.248
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.226	−0.416
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1.157	−0.180
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1.130	0.074
$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1.068	−1.335
Cromo		
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36	−1.32
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3(s, \text{hidratado}) + 5OH^-$	−0.12	−1.62
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0.42	1.4
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.74	0.44
$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.89	−0.04

(Continuación)

Reacción	$E°$ (volts)		$dE°/dT$ (mV/K)
Cobalto			
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.92		1.23
	1.817	H_2SO_4 8 F	
	1.850	HNO_3 4 F	
$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$	0.37	NH_4NO_3 1 F	
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	0.1		
$CoOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + H_2O$	0.003		−0.04
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.282		0.065
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2OH^-$	−0.746		−1.02
Cobre			
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.518		−0.754
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.339		0.011
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.161		0.776
$CuCl(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Cl^-$	0.137		
$Cu(IO_3)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2IO_3^-$	−0.079		
$Cu(\text{etilendiamina})_2^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2\ \text{etilendiamina}$	−0.119		
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0.185		
$Cu(EDTA)^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + EDTA^{4-}$	−0.216		
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2OH^-$	−0.222		
$Cu(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$	−0.429		
$CuCN(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + CN^-$	−0.639		
Disprosio			
$Dy^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Dy(s)$	−2.295		0.373
Erbio			
$Er^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Er(s)$	−2.331		0.388
Europio			
$Eu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Eu^{2+}$	−0.35		1.53
$Eu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Eu(s)$	−1.991		0.338
$Eu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Eu(s)$	−2.812		−0.26
Flúor			
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.890		−1.870
$F_2O(g) + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2F^- + H_2O$	2.168		−1.208
Gadolinio			
$Gd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Gd(s)$	−2.279		0.315
Galio			
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s)$	−0.549		0.61
$GaOOH(s) + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s) + 3OH^-$	−1.320		−1.08
Germanio			
$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge(s)$	0.1		
$H_4GeO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ge(s) + 4H_2O$	−0.039		−0.429
Oro			
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	1.69		−1.1
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	1.41		
$AuCl_2^- + e^- \rightleftharpoons Au(s) + 2Cl^-$	1.154		
$AuCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons AuCl_2^- + 2Cl^-$	0.926		
Hafnio			
$Hf^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Hf(s)$	−1.55		0.68
$HfO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Hf(s) + 2H_2O$	−1.591		−0.355
Holmio			
$Ho^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ho(s)$	−2.33		0.371
Hidrógeno			
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000 0		0
$H_2O + e^- = \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$	−0.828 0		−0.836 0

(*Continuación*)

Reacción	$E°$ (volts)		$dE°/dT$ (mV/K)
Indio			
$Ln^{3+} + 3e + Hg \rightleftharpoons In$ (en Hg)	−0.313		
$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In(s)$	−0.338		0.42
$In^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons In^+$	−0.444		
$In(OH)_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons In(s) + 3OH^-$	−0.99		−0.95
Yodo			
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1.589		−0.85
$H_5IO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HIO_3 + 3H_2O$	1.567		−0.12
$HOI + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + H_2O$	1.430		−0.339
$ICl_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3Cl^-$	1.28		
$ICl(s) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + Cl^-$	1.22		
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1.210		−0.367
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O$	1.154		−0.374
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.620		−0.234
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.535		−0.125
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.535		−0.186
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.269		−1.163
Iridio			
$IrCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrCl_6^{3-}$	1.026	HCl 1 F	
$IrBr_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrBr_6^{3-}$	0.947	NaBr 2F	
$IrCl_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ir(s) + 6Cl^-$	0.835		
$IrO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ir(s) + 2H_2O$	0.73		−0.36
$IrI_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrI_6^{3-}$	0.485	KI 1 F	
Hierro			
$Fe(fenantrolina)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(fenantrolina)_3^{2+}$	1.147		
$Fe(bipiridilo)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(bipiridilo)_3^{2+}$	1.120		
$FeOH^{2+} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$	0.900		0.096
$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons FeOOH(s) + 5OH^-$	0.80		−1.59
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771		1.175
	0.732	HCl 1 F	
	0.767	$HClO_4$ 1 F	
	0.746	HNO_3 1 F	
$FeOOH(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H_2O$	0.74		−1.05
$ferricinio^+ + e^- \rightleftharpoons ferroceno$	0.400		
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.356		
$Fe(glutamato)^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(glutamato)^{2+}$	0.240		
$FeOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + H_2O$	−0.16		0.07
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44		0.07
Lantano			
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La(s)$	−2.379		0.242
$La(succinato)^+ + 3e^- \rightleftharpoons La(s) + succinato^{2-}$	−2.601		
Plomo			
$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	1.69	HNO_3 1 F	
$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	1.685		
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.458		−0.253
$3PbO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Pb_3O_4(s) + 4OH^-$	0.269		−1.136
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, rojo) + 2OH^-$	0.224		−1.211
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, amarillo) + 2OH^-$	0.207		−1.177
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.126		−0.395
$PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$	−0.350		
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0.355		
Litio			
$Li^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Li$ (en Hg)	−2.195		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.040		−0.514

(Continuación)

Reacción	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Lutecio		
$Lu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Lu(s)$	−2.28	0.412
Magnesio		
$Mg^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Mg(\text{en } Hg)$	−1.980	
$Mg(OH)^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + H_2O$	−2.022	0.25
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.360	0.199
$Mg(C_2O_4)(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + C_2O_4^{2-}$	−2.493	
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^-$	−2.690	−0.946
Manganeso		
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	1.692	−0.671
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1.56	1.8
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507	−0.646
$Mn_2O_3(s) + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1.485	−0.926
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.230	−0.609
$Mn(EDTA)^- + e^- \rightleftharpoons Mn(EDTA)^{2-}$	0.825	−1.10
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56	−2.05
$3Mn_2O_3(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn_3O_4(s) + 2OH^-$	0.002	−1.256
$Mn_3O_4(s) + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3Mn(OH)_2(s) + 2OH^-$	−0.352	−1.61
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.182	−1.129
$Mn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s) + 2OH^-$	−1.565	−1.10
Mercurio		
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.908	0.095
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	0.852	−0.116
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0.796	−0.327
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0.614	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	0.268 0.241 (electrodo de calomel saturado)	
$Hg(OH)_3^- + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 3OH^-$	0.231	
$Hg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0.206	−1.24
$Hg_2Br_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Br^-$	0.140	
$HgO(s,\text{ amarillo}) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0.098 3	−1.125
$HgO(s,\text{ rojo}) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0.097 7	−1.120 6
Molibdeno		
$MoO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MoO_2(s) + 4OH^-$	−0.818	−1.69
$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 8OH^-$	−0.926	−1.36
$MoO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 4OH^-$	−0.980	−1.196
Neodimio		
$Nd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nd(s)$	−2.323	0.282
Neptunio		
$NpO_3^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NpO_2^{2+} + H_2O$	2.04	
$NpO_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons NpO_2^+$	1.236	0.058
$NpO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Np^{4+} + 2H_2O$	0.567	−3.30
$Np^{4+} + e^- \rightleftharpoons Np^{3+}$	0.157	1.53
$Np^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Np(s)$	−1.768	0.18
Níquel		
$NiOOH(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$	2.05	−1.17
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.236	0.146
$Ni(CN)_4^{2-} + e^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^{2-} + CN^-$	−0.401	
$Ni(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2OH^-$	−0.714	−1.02
Niobio		
$\frac{1}{2}Nb_2O_5(s) + H^+ + e^- \rightleftharpoons NbO_2(s) + \frac{1}{2}H_2O$	−0.248	−0.460
$\frac{1}{2}Nb_2O_5(s) + 5H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Nb(s) + \frac{5}{2}H_2O$	−0.601	−0.381
$NbO_2(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NbO(s) + H_2O$	−0.646	−0.347
$NbO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Nb(s) + 2H_2O$	−0.690	−0.361

(Continuación)

Reacción	$E°$ (volts)	$dE°/dT$ (mV/K)
Nitrógeno		
$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + NH_4^+$	2.079	0.147
$N_2O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + H_2O$	1.769	−0.461
$2NO(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + H_2O$	1.587	−1.359
$NO^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g)$	1.46	
$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+ + 2H_2O$	1.40	−0.60
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$	1.33	−0.44
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	1.250	−0.28
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	0.984	0.649
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	0.955	0.028
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.940	−0.282
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2O_4(g) + H_2O$	0.798	0.107
$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	0.274	−0.616
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	−0.214	−0.78
$N_2(g) + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_3OH^+$	−1.83	−0.96
$\frac{3}{2}N_2(g) + H^+ + e^- \rightleftharpoons HN_3$	−3.334	−2.141
Osmio		
$OsO_4(s) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os(s) + 4H_2O$	0.834	−0.458
$OsCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons OsCl_6^{3-}$	0.85 HCl 1 F	
Oxígeno		
$OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.56	−1.0
$O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.430 1	−1.148 4
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.075	−0.489
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.763	−0.698
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1.44	−0.7
$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	1.229 1	−0.845 6
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.695	−0.993
$O_2(g) + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$	−0.05	−1.3
Paladio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	0.915	0.12
$PdO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + H_2O$	0.79	−0.33
$PdCl_6^{4-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + 6Cl^-$	0.615	
$PdO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PdO(s) + 2OH^-$	0.64	−1.2
Fósforo		
$\frac{1}{4}P_4(s$, blanco$) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0.046	−0.093
$\frac{1}{4}P_4(s$, red$) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0.088	−0.030
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	−0.30	−0.36
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s$, blanco$) + 4H_2O$	−0.402	−0.340
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	−0.48	−0.37
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s) + 2H_2O$	−0.51	
Platino		
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	1.18	−0.05
$PtO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 2H_2O$	0.92	−0.36
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	0.755	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.68	
Plutonio		
$PuO_2^+ + e^- \rightleftharpoons PuO_2(s)$	1.585	0.39
$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$	1.000	−1.615
$Pu^{4+} + e^- \rightleftharpoons Pu^{3+}$	1.006	1.441
$PuO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons PuO_2^+$	0.966	0.03
$PuO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pu(s) + 2H_2O$	−1.369	−0.38
$Pu^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons Pu(s)$	−1.978	0.23
Potasio		
$K^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons K$(en Hg)	−1.975	
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.936	−1.074

(Continuación)

Reacción	E° (volts)		dE°/dT (mV/K)
Praseodimio			
$Pr^{4+} + e^- \rightleftharpoons Pr^{3+}$	3.2		1.4
$Pr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pr(s)$	−2.353		0.291
Prometio			
$Pm^{3} + 3e^- \rightleftharpoons Pm(s)$	−2.30		0.29
Radio			
$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra(s)$	−2.80		−0.44
Renio			
$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ReO_3(s) + H_2O$	0.72		−1.17
$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons ReO_2(s) + 2H_2O$	0.510		−0.70
Rodio			
$Rh^{6+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh^{3+}$	1.48	$HClO_4$ 1 F	
$Rh^{4+} + e^- \rightleftharpoons Rh^{3+}$	1.44	H_2SO_4 3 F	
$RhCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons RhCl_6^{3-}$	1.2		
$Rh^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh(s)$	0.76		0.4
$2Rh^{3+} + e^- \rightleftharpoons Rh_2^{4+}$	0.7		
$RhCl_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Rh(s) + 6Cl^-$	0.44		
Rubidio			
$Rb^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Rb(\text{en Hg})$	−1.970		
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb(s)$	−2.943		−1.140
Rutenio			
$RuO_4^- + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Ru(OH)_2^{2+} + 2H_2O$	1.53		
$Ru(\text{bipiridilo})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(\text{bipiridilo})_3^{2+}$	1.29		
$RuO_4(s) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Ru(s) + 4H_2O$	1.032		−0.467
$Ru^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ru(s)$	0.8		
$Ru^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ru(s)$	0.60		
$Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$	0.24		
$Ru(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(NH_3)_6^{2+}$	0.214		
Samario			
$Sm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sm(s)$	−2.304		0.279
$Sm^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sm(s)$	−2.68		−0.28
Escandio			
$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc(s)$	−2.09		0.41
Selenio			
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.150		0.483
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	0.739		−0.562
$Se(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(g)$	−0.082		0.238
$Se(s) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	−0.67		−1.2
Silicio			
$Si(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SiH_4(g)$	−0.147		−0.196
$SiO_2(s, \text{cuarzo}) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 2H_2O$	−0.990		−0.374
$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 6F^-$	−1.24		
Plata			
$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	2.000	HCL_4 4 F	0.99
	1.989		
	1.929	HNO_3 4 F	
$Ag^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1.9		
$AgO(s) + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ag_2O(s) + \frac{1}{2}H_2O$	1.40		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0.799 3		−0.989
$Ag_2C_2O_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + C_2O_4^{2-}$	0.465		
$AgN_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + N_3^-$	0.293		

(Continuación)

Reacción	E (volts)	dE/dT (mV/K)
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	{0.222 {0.197 KCl saturado	
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0.071	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	0.017	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0.152	
$Ag_2S(s) + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + SH^-$	−0.272	
Sodio		
$Na^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Na$ (en Hg)	−1.959	
$Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g) + e^- \rightleftharpoons NaH(s)$	−2.367	−1.550
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.714 3	−0.757
Estroncio		
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	−2.889	−0.237
Azufre		
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0.57	
$4SO_2 + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	0.539	−1.11
$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s)$	0.450	−0.652
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40	
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	0.174	0.224
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	0.144	−0.21
$S_4O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HS_2O_3^-$	0.10	−0.23
$5S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S_5^{2-}$	−0.340	
$2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S_2^{2-}$	−0.50	−1.16
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0.566	−1.06
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 6OH^-$	−0.659	−1.23
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons S(s) + 8OH^-$	−0.751	−1.288
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0.936	−1.41
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	−1.130	−0.85
$2SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 4OH^-$	−1.71	−1.00
Tantalio		
$Ta_2O_5(s) + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Ta(s) + 5H_2O$	−0.752	−0.377
Tecnecio		
$TcO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons TcO_2(s) + 4OH^-$	−0.366	−1.82
$TcO_4^- + 4H_2O + 7e^- \rightleftharpoons Tc(s) + 8OH^-$	−0.474	−1.46
Telurio		
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te(s) + 6OH^-$	−0.47	−1.39
$2Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te_2^{2-}$	−0.84	
$Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te^{2-}$	−0.90	−1.0
Terbio		
$Tb^{4+} + e^- \rightleftharpoons Tb^{3+}$	3.1	1.5
$Tb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tb(s)$	−2.28	0.350
Talio		
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	{1.280 {0.77 HCl 1 F {1.22 H_2SO_4 1 F {1.23 HNO_3 1 F {1.26 $HClO_4$ 1 F	0.97
$Tl^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons$ (en Hg)	−0.294	
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0.336	−1.312
$TlCl(s) + e^- \rightleftharpoons Tl(s) + Cl^-$	−0.557	
Torio		
$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th(s)$	−1.826	0.557

(*Continuación*)

Reacción	$E°$ (volts)		$dE°/dT$ (mV/K)
Tulio			
$Tm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tm(s)$	−2.319		0.394
Estaño			
$Sn(OH)_3^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 6H_2O$	0.142		
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.139	HCl 1 F	
$SnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	−0.094		−0.31
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.141		−0.32
$SnF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Sn(s) + 6F^-$	−0.25		
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + 3OH^-$	−0.93		
$Sn(s) + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons SnH_4(g) + 4OH^-$	−1.316		−1.057
$SnO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SnO(s) + 2OH^-$	−0.961		−1.129
Titanio			
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.1		−0.6
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0.9		1.5
$TiO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 2H_2O$	−1.076		0.365
$TiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 6F^-$	−1.191		
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	−1.60		−0.16
Tungsteno			
$W(CN)_8^{3-} + e^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$	0.457		
$W^{6+} + e^- \rightleftharpoons W^{5+}$	0.26	HCl 12 F	
$WO_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 3H_2O$	−0.091		−0.389
$W^{5+} + e^- \rightleftharpoons W^{4+}$	−0.3	HCl 12 F	
$WO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons W(s) + 4OH^-$	−0.982		−1.197
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 8OH^-$	−1.060		−1.36
Uranio			
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.39		−3.4
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.273		−1.582
$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0.16		0.2
$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	−0.577		1.61
$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	−1.642		0.16
Vanadio			
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.001		−0.901
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.337		−1.6
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.255		1.5
$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	−1.125		−0.11
Xenón			
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons XeO_3 + 3H_2O$	2.38		0.0
$XeF_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 2HF$	2.2		
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 3H_2O$	2.1		−0.34
Iterbio			
$Yb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Yb(s)$	−2.19		0.363
$Yb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Yb(s)$	−2.76		−0.16
Itrio			
$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y(s)$	−2.38		0.034

(*Continuación*)

Reacción	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Cinc		
$ZnOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2H_2O$	−0.497	0.03
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.762	0.119
$Zn^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Zn(\text{en Hg})$	−0.801	
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4NH_3$	−1.04	
$ZnCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + CO_3^{2-}$	−1.06	
$Zn(OH)_3^- + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 3OH^-$	−1.183	
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4OH^-$	−1.199	
$Zn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2OH^-$	−1.249	−0.999
$ZnO(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2OH^-$	−1.260	−1.160
$ZnS(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + S^{2-}$	−1.405	
Circonio		
$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr(s)$	−1.45	0.67
$ZrO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Zr(s) + 2H_2O$	−1.473	−0.344

I Constantes Sucesivas de Formación†

http://avibert.blogspot.com

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (M)
Acetato, $CH_3CO_2^-$						
Ag^+	0.73	−0.09			25	0
Ca^{2+}	1.24				25	0
Cd^{2+}	1.93	1.22			25	0
Cu^{2+}	2.23	1.40			25	0
Fe^{2+}	1.82				25	0.5
Fe^{3+}	3.38	3.7	2.6		20	0.1
Mg^{2+}	1.25				25	0
Mn^{2+}	1.40				25	0
Na^+	−0.18				25	0
Ni^{2+}	1.43				25	0
Zn^{2+}	1.28	0.81			20	0.1
Amoniaco, NH_3						
Ag^+	3.31	3.92			25	0
Cd^{2+}	2.51	1.96	1.30	0.79	30	0
Co^{2+}	1.99	1.51	0.93	0.64	30	0
	($\log K_5 = 0.06$, $\log K_6 = -0.74$)					
Cu^{2+}	3.99	3.34	2.73	1.97	30	0
Hg^{2+}	8.8	8.7	1.00	0.78	22	2
Ni^{2+}	2.67	2.12	1.61	1.07	30	0
	($\log K_5 = 0.63$, $\log K_6 = -0.09$)					
Zn^{2+}	2.18	2.25	2.31	1.96	30	0
Cianuro, CN^-						
Ag^+	($\log \beta_2 = 20$)		0.95		20	0
Cd^{2+}	5.18	4.42	4.32	3.19	25	?
Cu^+	($\log \beta_2 = 24$)		4.6	1.7	25	0
Ni^{2+}			($\log \beta_4 = 30$)		25	0
Tl^{3+}	13.21	13.29	8.67	7.44	25	4‡
Zn^{2+}	($\log \beta_2 = 11.07$)		4.98	3.57	25	0
Etilendiamina (1,2-diaminoetano), $H_2NCH_2CH_2NH_2$						
Ag^+	4.70	3.00	2.0		20	0.1
Cd^{2+}	5.69	4.67	2.44		25	0.5
Cu^{2+}	10.66	9.33			20	0
Hg^{2+}	14.3	9.0	−0.1		25	0.1
Ni^{2+}	7.52	6.32	4.49		20	0
Zn^{2+}	5.77	5.06	3.28		20	0

† Las constantes sucesivas (o escalonadas) de formación, K_i y las constantes globales (o acumulativas) de formación, β_i, se definen en el Recuadro 5-3. Por ejemplo, para la reacción de Ag^+ con acetato, K_2 se refiere a la reacción $Ag^+ + 2CH_3O_2^- \rightleftharpoons Ag(CH_3CO_2)_2^-$. La constante global de formación se relaciona con las constantes sucesivas de formación por medio de $\beta_n = K_1, K_2, \ldots K_n$. Datos tomados de L. G. Sillen y A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (Londres: The Chemical Society, Special Publications No. 17 y 25, 1964 y 1971).

‡ J. Blixt, B. Györi y J. Glasser, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7784 (1989).

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (M)
Nitrilotriacetato, $N(CJ_2CO_2^-)_3$						
Ag^+	5.16				20	0.1
Al^{3+}	9.5				20	0.1
Ba^{2+}	4.83				20	0.1
Ca^{2+}	6.46				20	0.1
Cd^{2+}	10.0	4.6			20	0.1
Co^{2+}	10.0	3.9			20	0.1
Cu^{2+}	11.5	3.3			20	0.1
Fe^{3+}	15.91	8.70			20	0.1
Ga^{3+}	13.6	8.2			20	0.1
In^{3+}	16.9				20	0.1
Mg^{2+}	5.46				20	0.1
Mn^{2+}	7.4				20	0.1
Ni^{2+}	11.54				20	0.1
Pb^{2+}	11.47				20	0.1
Tl^+	4.75				20	0.1
Zn^{2+}	10.44				20	0.1
Oxalato, $^-O_2CCO_2^-$						
Al^{3+}			($\log \beta_3 = 15.60$)		20	0.1
Ba^{2+}	2.31				18	0
Ca^{2+}	1.66	1.03			25	1
Cd^{2+}	3.71				20	0.1
Co^{2+}	4.69	2.46			25	0
Cu^{2+}	6.23	4.04			25	0
Fe^{3+}	7.54	7.05	5.41		?	0.5
Ni^{2+}	5.16	1.3			25	0
Zn^{2+}	4.85	2.7			25	0
1,10-Fenantrolina,						
Ag^+	5.02	7.05			25	0.1
Ca^{2+}	0.7				20	0.1
Cd^{2+}	5.17	4.83	4.26		25	0.1
Co^{2+}	7.02	6.70	6.38		25	0.1
Cu^{2+}	8.82	6.57	5.02		25	0.1
Fe^{2+}	5.86	5.25	10.03		25	0.1
Fe^{3+}			($\log \beta_3 = 14.10$)		25	0.1
Hg^{2+}	($\log \beta_2 = 19.65$)		3.7		20	0.1
Mn^{2+}	4.50	4.15	4.05		25	0.1
Ni^{2+}	8.0	8.0	7.9		25	0.1
Zn^{2+}	6.30	5.65	5.10		25	0.1

Soluciones de los Ejercicios

Capítulo 1

1-A. (a) $\frac{(25.00 \text{ mL})(0.791\,4 \text{ g/mL})/(32.042 \text{ g/mol})}{0.500\,0 \text{ L}}$

$= 1.235$ M

(b) 500.0 mL de solución pesan (1.454 g/mL) & (500.0 mL) = 727.0 g y contienen 25.00 mL (= 19.78 g) de metanol. La masa de cloroformo en 500 mL debe ser 727.0 − 19.78 = 707.2 g. La molalidad del metanol es

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{mol metanol}}{\text{kg cloroformo}}$$

$$= \frac{(19.78 \text{ g})/(32.042 \text{ g/mol})}{0.707\,2 \text{ kg}}$$

$$= 0.872\,9 \text{ m}$$

1-B. (a) $\left(\frac{48.0 \text{ HBr}}{100 \text{ g solución}}\right)\left(1.50 \frac{\text{g solución}}{\text{mL solución}}\right)$

$$= \frac{0.720 \text{ g HBr}}{\text{mL solución}}$$

$$= \frac{720 \text{ g HBr}}{\text{L solución}}$$

$$= 8.90 \text{ F}$$

(b) $\frac{36.0 \text{ g HBr}}{0.480 \text{ g HBr/g solución}} = 75.0$ solución

(c) 233 mmol = 0.233 mol

$$\frac{0.233 \text{ mol}}{8.90 \text{ mol/L}} = 26.2 \text{ mL}$$

(d) $V = 250 \text{ mL}\left(\frac{0.160 \text{ M}}{8.90 \text{ M}}\right) = 4.49 \text{ mL}$

1-C. $\frac{\text{peso Cl}}{\text{peso } MgCl_2} = \frac{(2)(35.453)}{24.305 + 2(35.453)} = 0.745$

Si $MgCl_2$ = 12.6 ppt,

$$\text{Cl} = (0.745)(12.6) = 9.38 \text{ ppt}$$

Capítulo 2

2-A. (a) Densidad del agua a 15°C = 0.999 102 6 g/mL

$$m = \frac{(5.397\,4 \text{ g})\left(1 - \frac{0.001\,2 \text{ g/mL}}{8.0 \text{ g/mL}}\right)}{\left(1 - \frac{0.001\,2 \text{ g/mL}}{0.999\,102\,6 \text{ g/mL}}\right)} = 5.403\,1 \text{ g}$$

(b) Densidad del agua a 25°C = 0.997 047 g/mL y m = 5.403 1 g.

2-B Se usa la ecuación 2-2, con m' = 0.296 1 g, d_a = 0.001 2 g/mL, d_w = 8.0 g/mL y d = 5.24 g/mL $\Rightarrow m$ = 0.296 1 g.

2-C. $\frac{c'}{d'} = \frac{c}{d}$.

Las primas denotan valores a 16°C:

$$\Rightarrow \frac{c' \text{ a } 16°\text{C}}{0.998\,946\,0 \text{ g/mL}} = \frac{0.051\,38 \text{ M}}{0.997\,299\,5 \text{ g/mL}}$$

$$\Rightarrow c' \text{ a } 16° = 0.051\,46 \text{ M}$$

2-D La columna 3 de la Tabla 2-6 indica que el agua ocupa 1.003 3 mL/g a 22°C. Así, (15.569 g) × (1.003 3 mL/g) = 15.620 mL.

Capítulo 3

3-A. (a) 21.0_9 ($\pm 0.1_6$) o 21.1 ($\pm$0.2); incertidumbre relativa = 0.8%
(b) 27.4_3 ($\pm 0.8_6$); incertidumbre relativa = $3._2$%
(c) $(14._9 \pm 1._3) \times 10^4$ o $(15 \pm 1) \times 10^4$; incertidumbre relativa = 9%

3-B. (a) 2.000 L de 0.169 M NaOH (P.F. = 39.997 1) requieren 0.338 mol = 13.52 g NaOH

$$\frac{13.52 \text{ g NaOH}}{0.534 \text{ g NaOH/g solución}} = 25.32 \text{ g solución}$$

$$\frac{25.32 \text{ g solución}}{1.52 \text{ g solución/mL solución}} = 16.6_6 \text{ mL}$$

(b) Molaridad =

$$\frac{[16.66\,(\pm 0.10)\text{ mL}]\left[1.52\,(\pm 0.01)\dfrac{\text{g solución}}{\text{mL}}\right] \times \left[0.534\,(\pm 0.004)\dfrac{\text{g NaOH}}{\text{g solución}}\right]}{\left(39.997\,1\dfrac{\text{g NaOH}}{\text{mol}}\right)(2.000\text{ L})}$$

Como los errores relativos en el peso molecular y en el volumen final son despreciables (≈ 0), puede escribirse

$$\text{Error relativo en la molaridad} = \sqrt{\left(\frac{0.10}{16.66}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{1.52}\right)^2 + \left(\frac{0.004}{0.534}\right)^2} = 1.16\%$$

Molaridad = 0.169 ($\pm$ 0.002)

3-C. 0.050 0 ($\pm$2%) mol =

$$\frac{[4.18\,(\pm x)\text{ mL}]\left[1.18\,(\pm 0.01)\dfrac{\text{g solución}}{\text{mL}}\right] \times \left[0.370\,(\pm 0.005)\dfrac{\text{g HCl}}{\text{g solución}}\right]}{36.461\dfrac{\text{g HCl}}{\text{mol}}}$$

Análisis de error:

$$(0.02)^2 = \left(\frac{x}{4.18}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{1.18}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{0.370}\right)^2$$

$$x = 0.05 \text{ mL}$$

Capítulo 4

4-A. Media $= \frac{1}{5}$ (116.0 + 97.9 + 114.2 + 106.8 + 108.3) = 108.6_4

Desviación estándar

$$= \sqrt{\frac{(116.0 - 108.6_4)^2 + \cdots + (108.3 - 108.6_4)^2}{5 - 1}} = 7.1_4$$

Mediana = 108.3 (valor central)

Media geométrica
= $[(116.0)(97.9)(114.2)(106.8)(108.3)]^{1/5}$ = 108.4_5

Dispersión = 116.0 − 97.9 = 18.1

Intervalo de confianza al 90%

$$= 108.6_4 \pm \frac{(2.132)(7.1_4)}{\sqrt{5}} = 108.6_4 \pm 6.8_1$$

$$Q = \frac{106.8 - 97.9}{116.0 - 97.9} = 0.49 < [Q(\text{Tabla 4-4}) = 0.64]$$

Por tanto, debe conservarse el valor 97.9.

4-B. (a) $z = \dfrac{(45\,800 - 62\,700)}{10\,400} = -1.625.$

En la Tabla 4-1 se ve que el área correspondiente a $|z|$ = 1.6 es 0.445 2, y para $|z|$ = 1.7 es 0.455 4. Por interposición lineal, el área para 1.625 es

$$0.445\,2 + \left(\frac{1.625 - 1.6}{1.7 - 1.6}\right)(0.4554 - 0.445\,2) = 0.447\,8$$

El área *posterior* a $|z|$ = 1.625 debe ser 0.500 0 − 0.447 8 = 0.052 2. La fracción de frenos que se espera se desgasten en menos de 45 800 millas es 0.052 2 (o 5.22%).

(b) A 60 000 millas corresponde $|z|$ = −0.259 6. A 70 000 millas corresponde $|z|$ = +0.701 9. Por interpolación lineal, el área desde $\bar{x}$ hasta z = −0.259 6 es de 0.102 3. El área desde $\bar{x}$ hasta z = 0.701 9 es de 0.258 6. Área total = 0.102 3 + 0.258 6 = 0.360 9. Así, se espera que aproximadamente 36% de los frenos se desgasten en 60 000 a 70 000 millas.

4-C. Confianza al 90%: $\mu = \bar{x} \pm \dfrac{ts}{\sqrt{n}}$

$$= 116._4 \pm \frac{(2.132)(3._{58})}{\sqrt{5}}$$

$$= 112._9 \text{ a } 119._8$$

Confianza al 99%: $= 116._4 \pm \dfrac{(4.604)(3._{58})}{\sqrt{5}}$

$$= 109._0 \text{ a } 123._8$$

Se puede estar 90% seguro —pero no 99% seguro— de que el resultado es alto.

4-D. Usando las ecuaciones 4-7 y 4-8, se halla

$$t = \frac{0.027\,5_6 - 0.026\,9_0}{0.000\,4_5}\sqrt{\frac{5 \cdot 5}{5 + 5}} = 2._{32}$$

Como t(calculada) = 2.32 > t (Tabla 4-2) = 1.86, la diferencia es significativa.

4-E. (a)

	x_i	y_i	x_iy_i	x_i^2	d_i	d_i^2
	0.00	.466	0	0	−0.004 6	2.12×10^{-5}
	9.36	.676	6.327	87.61	+0.001 6	2.58×10^{-6}
	18.72	.883	16.530	350.44	+0.004 8	2.31×10^{-5}
	28.08	1.086	30.495	788.49	+0.004 0	1.61×10^{-5}
	37.44	1.280	47.923	1 401.75	−0.005 8	3.34×10^{-5}
Suma:	93.60	4.391	101.275	2 628.29		9.64×10^{-5}

$$D = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{vmatrix}$$

$$= (2\,628.29)(5) - (93.60)(93.60) = 4\,380.5$$

$$m = \begin{vmatrix} \sum x_iy_i & \sum x_i \\ \sum y_i & n \end{vmatrix} \div D$$

$$= \frac{(101.275)(5) - (93.60)(4.391)}{D}$$

$$= 95.377 \div 4\,380.5 = 0.021\,773$$

$$b = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum x_iy_i \\ \sum x_i & \sum y_i \end{vmatrix} \div D$$

$$= \frac{(2\,628.29)(4.391) - (101.275)(93.60)}{D}$$

$$= 2\,061.48 \div 4\,380.5 = 0.470\,60$$

$$\sigma_y^2 \approx s_y^2 = \frac{\sum(d_i^2)}{n-2} = \frac{9.64 \times 10^{-5}}{3}$$

$$= 3.21 \times 10^{-5};\ \sigma_y = 0.005\,7$$

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 n}{D}} = \sqrt{\frac{(3.21 \times 10^{-5})5}{4\,380.5}} = 0.000\,191$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \sum(x_i^2)}{D}} = \sqrt{\frac{(3.21 \times 10^{-5})(2\,628.29)}{4\,380.5}}$$

$$= 0.004\,39$$

Ecuación de la mejor recta:

$$y = [0.021\,8\,(\pm 0.000\,2)]x + [0.471\,(\pm 0.004)]$$

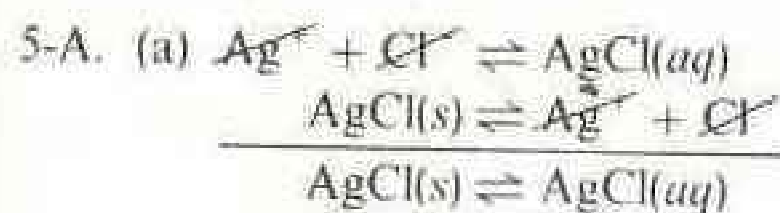
(c) $$x = \frac{y(\pm\sigma_y) - b(\pm\sigma_b)}{m(\pm\sigma_m)}$$

$$= \frac{0.973\,(\pm 0.005_7) - 0.471\,(\pm 0.004_4)}{0.021\,8\,(\pm 0.000\,1_9)}$$

$$= 23.0 \pm 0.4\ \mu g$$

Capítulo 5

5-A. (a)



$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$

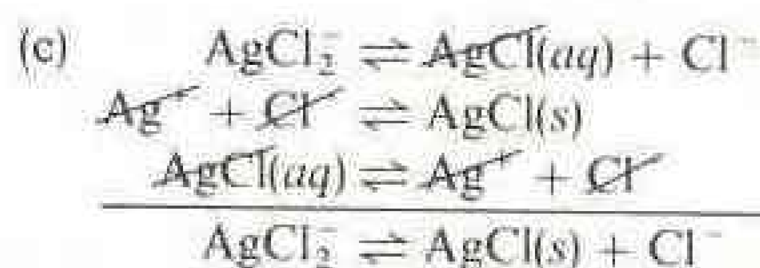
$K_1 = 2.0 \times 10^3$

$K_2 = 1.8 \times 10^{-10}$

$K_3 = K_1K_2 = 3.6 \times 10^{-7}$

(b) La respuesta a la parte (a) indica [AgCl(aq)] = 3.6×10^{-7} M.

(c)



$AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(aq) + Cl^-$

$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$

$AgCl(aq) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$

$K_1 = 1/(9.3 \times 10^1)$

$K_2 = 1/(1.8 \times 10^{-10})$

$K_3 = 1/(2.0 \times 10^3)$

$K_4 = K_1K_2K_3 = 3.0 \times 10^4$

5-B. (a)

	BrO_3^-	Cr^{3+}	Br^-	$Cr_2O_7^{2-}$	H^+
Concentración inicial:	0.010 0	0.010 0	0	0	1.00
Concentración final:	0.010 0 − x	0.010 0 − $2x$	x	x	1.00 + $8x$

$$\frac{(x)(x)(1.00 + 8x)^8}{(0.010\,0 - x)(0.010\,0 - 2x)^2} = 1 \times 10^{11}$$

(b) Tanto [Br^-] como [$Cr_2O_7^{2-}$] serán iguales a 0.005 00 M, debido a que Cr^{3+} es el reactivo *limitante*. La Reacción 5-12 requiere dos moles de Cr^{3+} por mol de BrO_3^-. El Cr^{3+} se consumirá primero, generando un mol de Br^- y un mol de $Cr_2O_7^{2-}$ cada vez que se consuman dos moles de Cr^{3+}. Para resolver la ecuación anterior, se plantea x = 0.005 00 M en todos los términos excepto [Cr^{3+}]. La concentración de Cr^{3+} será una cantidad pequeña y no conocida.

$$\frac{(0.005\,00)(0.005\,00)[1.00 + 8(0.005\,00)]^8}{(0.010\,0 - 0.005\,00)[Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11}$$

$$[Cr^{3+}] = 2.6 \times 10^{-7}\ M$$

$$[BrO_3^-] = 0.010\,0 - 0.005\,00 = 0.005\,00\ M$$

5-C. (a) $[La^{3+}][IO_3^-]^3 = x(3x)^3 = 1.0 \times 10^{-11}$

$\Rightarrow x = 7.8 \times 10^{-4}$ M

$= 0.13$ g $La(IO_3)_3$/250 mL

(b) $[La^{3+}][IO_3^-]^3 = x(3x + 0.050)^3$

$\approx x(0.050)^3 = 1.0 \times 10^{-11}$

$\Rightarrow x = 8 \times 10^{-8} = 1.3 \times 10^{-5}$ g

5-D. (a) $Ca(IO_3)_2$ (puesto que tiene mayor K_{ps})

(b) La estequiometría de las dos sales difiere. Por ello no es posible comparar los valores de K_{ps}. Para TlO_3, $x^2 = K_{ps} \Rightarrow x = 1.8 \times 10^{-3}$. Para $Sr(IO_3)_2$, $x(2x)^2 = K_{ps} \Rightarrow x = 4.4 \times 10^{-3}$. El $Sr(IO_3)_2$ es más soluble.

5-E. $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = (10^{-10})[OH^-]^3 = 1.6 \times 10^{-39}$

$\Rightarrow [OH^-] = 2.5 \times 10^{-10}$

$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = (10^{-10})[OH^-]^2 = 7.9 \times 10^{-16}$

$\Rightarrow [OH^-] = 2.8 \times 10^{-3}$

5-F. Primero debe determinarse qué sal precipitará a la menor concentración de $[C_2O_4^{2-}]$:

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = x^2 = 1.3 \times 10^{-8}$$
$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = x$$
$$= 1.1 \times 10^{-4}\ \text{M}$$
$$[Ce^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3 = (2x)^2(3x)^3 = 3 \times 10^{-29}$$
$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = 3x$$
$$= 7.7 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

El $Ce_2(C_2O_4)_3$ es menos soluble que el CaC_2O_4. La concentración de $C_2O_4^{2-}$ necesaria para reducir el Ce^{3+} a 1% de 0.010 M es

$$[C_2O_4^{2-}] = \left[\frac{K_{ps}}{(0.000\,10)^2}\right]^{1/3} = 1.4 \times 10^{-7}$$

Esta concentración de $C_2O_4^{2-}$ no precipitará al Ca^{2+}, porque

$$Q = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (0.010)(1.4 \times 10^{-7})$$
$$= 1.4 \times 10^{-9} < K_{ps}$$

La separación es factible.

5-G. Suponiendo que todo el Ni está en la forma $Ni(en)_3^{2+}$, $[Ni(en)_3^{2+}] = 1.00 \times 10^{-5}$ M. Esto consume sólo 3×10^{-5} mol de en, lo cual deja una concentración de en igual a 0.100 M. Sumando las tres ecuaciones:

$$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}$$

$$K = K_1K_2K_3 = 2.1_4 \times 10^{18}$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni(en)_3^{2+}]}{K[en]^3}$$
$$= \frac{(1.00 \times 10^{-5})}{(2.1_4 \times 10^{18})(0.100)^3} = 4.7 \times 10^{-21}\ \text{M}$$

5-H. (a) Neutra: ni Na^+ ni Br^- tienen propiedades ácidas o básicas.

(b) Básica: el $CH_3CO_2^-$ es la base conjugada de ácido acético, y el Na^+ no es ácido ni básico.

(c) Ácida: el NH_4^+ es el ácido conjugado de NH_3, y el Cl^- no es ácido ni básico.

(d) Básica: el PO_4^{3-} es una base, y el K^+ no es ácido ni básico.

(e) Neutra: Ninguno es ácido o básico.

(f) Básica: El ion amonio cuaternario no es ácido ni básico, y el anión $C_6H_5CO_2^-$ es la base conjugada del ácido benzoico.

5-I. $K_{b1} = K_w/K_{a2} = 4.4 \times 10^{-9}$
$K_{b2} = K_w/K_{a1} = 1.6 \times 10^{-10}$

5-J. $K = K_{b2} = K_w/K_{a2} = 1.0 \times 10^{-8}$

5-K. $[H^+][OH^-] = x^2 = K_w \Rightarrow x = \sqrt{K_w} \Rightarrow \text{pH} = -\log\sqrt{K_w} = 7.472$ a 0°C, 7.083 a 20°C, y 6.767 a 40°C.

Capítulo 6

6-A. (a) $\mu = \frac{1}{2}([K^+]\cdot 1^2 + [Br^-]\cdot(-1)^2) = 0.02$ M

(b) $\mu = \frac{1}{2}([Cs^+]\cdot 1^2 + [CrO_4^{2-}]\cdot(-2)^2)$
$= \frac{1}{2}([0.04]\cdot 1 + [0.02]\cdot 4) = 0.06$ M

(c) $\mu = \frac{1}{2}([Mg^{2+}]\cdot 2^2 + [Cl^-]\cdot(-1)^2 + [Al^{3+}]\cdot 3^2)$
$= \frac{1}{2}([0.02]\cdot 4 + [\underbrace{0.04}_{\text{Del } MgCl_2} + \underbrace{0.09}_{\text{Del } AlCl_3}]\cdot 1 + [0.03]\cdot 9)$
$= 0.24$ M

6-B. Para $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+Br^-$ 0.005 0 M más $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 0.005 0 M, se tiene $\mu = 0.010$ M. El tamaño del ion $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$ es de 800 pm. [Se presenta al final de la Tabla 6-1 como $(C_3H_7)_4N^+$.] Para $\mu = 0.01$ M, $\gamma = 0.912$ para un ion de carga ±1 con $\alpha = 800$ pm. $\mathcal{A} = (0.005\,0)(0.912) = 0.004\,6$.

6-C. (a) $\mu = 0.060$ M, del KNO_3 (se supone que la solubilidad del AgSCN es despreciable)

$$[Ag^+]\gamma_{Ag^+}[SCN^-]\gamma_{SCN^-} = K_{ps}$$
$$[x](0.79)[x](0.80) = 1.1 \times 10^{-12}$$
$$\Rightarrow x = [Ag^+]$$
$$= 1.3 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

(b) $\mu = 0.060$ M, del KSCN

$$[Ag^+]\gamma_{Ag^+}[SCN^-]\gamma_{SCN^-} = K_{ps}$$
$$[x](0.79)\underbrace{[x + 0.060]}_{\approx 0.060}(0.80) = 1.1 \times 10^{-12}$$
$$\Rightarrow x = [Ag^+]$$
$$= 2.9 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

6-D. Suponiendo que el $Mn(OH)_2$ genera una concentración despreciable de iones, $\mu = 0.075$ M, del $CaCl_2$.

$$[Mn^{2+}]\gamma_{Mn^{2+}}[OH^-]^2\gamma_{OH^-}^2 = K_{ps}$$
$$[x](0.445)[2x]^2(0.785)^2 = 1.6 \times 10^{-13}$$
$$\Rightarrow 2x = [OH^-]$$
$$= 1.1 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

6-E. Para el $MgCl_2$ 0.02 M (el cual se disocia en Mg^{2+} 0.020 M y Cl^- 0.040 M), $\mu = 0.06$ M. Para esta fuerza iónica, una interpolación con los datos de la Tabla 6-1 da $\gamma_{Mg^{2+}} = 0.506$ y $\lambda_{Cl^-} = 0.795$.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{Cl^-}^2)^{1/(1+2)} = 0.68_4$$

6-F. $[H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = (x)(0.86)(x)(0.81) = 1.0 \times 10^{-14} \Rightarrow x = [H^+] = 1.2 \times 10^{-7}$ M.
$\text{pH} = -\log(1.2 \times 10^{-7})(0.86) = 6.99$.

Capítulo 7

7-A. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaF^+] = [OH^-] + [F^-]$
Recuérdese que H^+ y OH^- están presentes en toda solución acuosa.

7-B. (a) $[Cl^-] = 2[Ca^{2+}]$
(b) $\underbrace{[Cl^-] + [CaCl^+]}_{\text{Moles de Cl}} = \underbrace{2([Ca^{2+}] + [CaCl^+])}_{\text{Moles de Ca}}$

7-C. (a) $[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}]$
(b) $\underbrace{[F^-] + [HF] + 2[HF_2^-]}_{\text{Moles de F}} = 2[Ca^{2+}]$
(Un mol de HF_2^- contiene dos moles de flúor.)

7-D. $2[Ca^{2+}] = 3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$

7-E. (a) Balance de cargas: No procede porque el pH es fijo.

Balance de masa: $[Ag^+] = [CN^-] + [HCN]$ (1)

Equilibrios: $K_b = \dfrac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$ (2)

$K_{sp} = [Ag^+][CN^-]$ (3)

$K_w = [H^+][OH^-]$ (4)

Como $[H^+] = 10^{-9.00}$ M, $[OH^-] = 10^{-5.00}$ M. Sustituyendo en la ecuación (2) se tiene

$$[HCN] = \frac{K_b}{[OH^-]}[CN^-] = 1.6[CN^-]$$

Utilizando este valor en la ecuación (1):

$$[Ag^+] = [CN^-] + 1.6[CN^-] = 2.6[CN^-]$$

Sustituyendo en la ecuación (3):

$$[Ag^+]\left(\frac{[Ag^+]}{2.6}\right) = K_{ps}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 2.4 \times 10^{-8}\text{ M}$$

$$[CN^-] = [Ag^+]/2.6 = 9.2 \times 10^{-9}\text{ M}$$

$$[HCN] = 1.6[CN^-] = 1.5 \times 10^{-8}\text{ M}$$

(b) Con actividades:

$$[Ag^+] = [CN^-] + [HCN] \quad (1')$$

$$K_b = \frac{[HCN]\gamma_{HCN}[OH^-]\gamma_{OH}}{[CN^-]\gamma_{CN}} \quad (2')$$

$$K_{ps} = [Ag^+]\gamma_{Ag}[CN^-]\gamma_{CN} \quad (3')$$

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH} \quad (4')$$

Como pH = 9.00, $[OH^-]\gamma_{OH} = K_w/[H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-5.00}$. Sustituyendo en la ecuación (2'):

$$[HCN] = \frac{K_b\gamma_{CN}[CN^-]}{\gamma_{HCN}[OH^-]\gamma_{OH}} = \frac{(1.6 \times 10^{-5})(0.755)[CN^-]}{1 \cdot 10^{-5.00}} = 1.208[CN^-]$$

Aquí se supuso que $\gamma_{HCN} = 1$. Usando la relación anterior en el balance de masa (ecuación 1') se obtiene

$$[Ag^+] = 2.208[CN^-]$$

Sustituyendo en la ecuación (3'):

$$K_{ps} = [Ag^+](0.75)\left(\frac{Ag^+}{2.208}\right)(0.755)$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 2.9 \times 10^{-8}\text{ M}$$

$$[CN^-] = \frac{[Ag^+]}{2.208} = 1.3 \times 10^{-8}\text{ M}$$

$$[HCN] = 1.208[CN^-] = 1.6 \times 10^{-8}\text{ M}$$

7-F. Balance de cargas: No procede porque el pH es fijo.

Balance de masa:

$$[Zn^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \quad (1)$$

Equilibrios:

$$K_{ps} = [Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}] \quad (2)$$

$$K_{b1} = \frac{[HC_2O_4^-][OH^-]}{[C_2O_4^{2-}]} \quad (3)$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2C_2O_4][OH^-]}{[HC_2O_4^-]} \quad (4)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (5)$$

Si pH = 3.0, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-11}$. Sustituyendo en la ecuación (3) se obtiene

$$[HC_2O_4^-] = \frac{K_{b1}}{[OH^-]}[C_2O_4^{2-}] = 18[C_2O_4^{2-}]$$

Utilizando este resultado en la ecuación (4):

$$[H_2C_2O_4] = \frac{K_{b2}}{[OH^-]}[HC_2O_4^-] = \frac{K_{b2}}{[OH^-]}\frac{K_{b1}}{[OH^-]}[C_2O_4^{2-}] = 0.324[C_2O_4^{2-}]$$

Aplicando estos valores de $[H_2C_2O_4]$ y $[HC_2O_4^-]$ en la ecuación (1):

$$[Zn^{2+}] = [C_2O_4^{2-}](1 + 18 + 0.324) = [C_2O_4^{2-}](19.324)$$

Introduciendo esta última igualdad en la ecuación (2) se obtiene

$$[Zn^{2+}]\left(\frac{[Zn^{2+}]}{19.324}\right) = K_{ps}$$

$$\Rightarrow [Zn^{2+}] = 3.8 \times 10^{-4}\ M$$

Si $[Zn^{2+}] = 3.8 \times 10^{-4}$ M, esta cantidad de ZnC_2O_4 (= 0.058) es la que debe disolverse en cada litro.

Capítulo 8

8-A. Un mol de grupos etoxilo produce un mol de AgI. 29.03 mg de AgI = 0.123 65 mmol. La cantidad de compuesto analizado es 25.42 mg/(417 g/mol) = 0.060 96 mmol. Se tienen

$$\frac{0.123\ 65 \text{ mmol grupos etoxilo}}{0.060\ 96 \text{ mmol compuesto}}$$

$$= 2.03\ (= 2) \text{ grupos etoxilo/molécula}$$

8-B. En cada mol de cada reactivo y de producto se tiene un mol de SO_4^{2-}. Sea x = masa en g de K_2SO_4 y y = masa en g de $(NH_4)_2SO_4$.

$$x + y = 0.649 \text{ g} \qquad (1)$$

$$\underbrace{\frac{x}{174.27}}_{\text{Moles de } K_2SO_4} + \underbrace{\frac{y}{132.14}}_{\text{Moles de } (NH_4)_2SO_4} = \underbrace{\frac{0.977}{233.40}}_{\text{Moles de } BaSO_4} \qquad (2)$$

Sustituyendo $y = 0.649 - x$ en la ecuación (2) se obtiene x = 0.397 g = 61.1% de la muestra.

8-C. Fórmula y pesos atómicos: Ba(137.34), Cl(35.453), K(39.102), H_2O(18.015), KCl(74.555), $BaCl_2 \cdot 2H_2O$(244.28). Agua perdida = 1.783 9 − 1.562 3 = 0.221 6 g = $1.230\ 1 \times 10^{-2}$ mol de H_2O. Por cada dos moles de agua perdidos, debe haber estado presente un mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. $1.230\ 1 \times 10^{-2}$ mol de H_2O implica que deben haber estado presentes $6.150\ 4 \times 10^{-3}$ mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Esta última cantidad es igual a 1.502 4 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. El contenido de Ba y de Cl en dicho compuesto es

$$Ba = \left(\frac{137.34}{244.28}\right)(1.502\ 4 \text{ g}) = 0.844\ 68 \text{ g}$$

$$Cl = \left(\frac{2(35.453)}{244.28}\right)(1.502\ 4 \text{ g}) = 0.436\ 09 \text{ g}$$

Puesto que la masa total de la muestra es de 1.783 9 g y ésta contiene 1.502 4 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, la muestra debe contener 1.783 9 − 1.502 4 = 0.281 5 g de KCl, los cuales contienen

$$K = \left(\frac{39.102}{74.555}\right)(0.281\ 5) = 0.147\ 64 \text{ g}$$

$$Cl = \left(\frac{35.453}{74.555}\right)(0.281\ 5) = 0.133\ 86 \text{ g}$$

Porcentaje en peso de cada elemento:

$$Ba = \frac{0.844\ 68}{1.783\ 9} = 47.35\%$$

$$K = \frac{0.147\ 64}{1.783\ 9} = 8.276\%$$

$$Cl = \frac{0.436\ 09 + 0.133\ 86}{1.783\ 9} = 31.95\%$$

8-D. Sea x = masa de $Al(BF_4)_3$ y y = masa de $Mg(NO_3)_3$. Puede decirse que $x + y$ = 0.282 8 g. También se sabe que

$$\text{Moles de tetrafluorato de nitrón} = 3\ (\text{moles de } Al(BF_4)_3) = \frac{3x}{287.39}$$

$$\text{Moles de nitrato de nitrón} = 2(\text{moles de } Mg(NO_3)_2) = \frac{2y}{148.31}$$

Igualando la masa de producto a la de tetrafluorato de nitrón más la de nitrato de nitrón, puede expresarse

$$\underbrace{1.322}_{\text{Masa de producto}} = \underbrace{\left(\frac{3x}{287.39}\right)(400.18)}_{\text{Masa de tetrafluorato de nitrón}} + \underbrace{\left(\frac{2y}{148.31}\right)(375.39)}_{\text{Masa de nitrato de nitrón}}$$

Sustituyendo $x = 0.282\ 8 - y$ en la ecuación anterior, puede hallarse y = 0.158 9 g de $Mg(NO_3)_2$ = 1.072 mmol de Mg = 0.026 05 g de Mg = 9.210% de la muestra sólida de partida.

Capítulo 9

9-A. (a) Peso fórmula de ácido ascórbico = 176.126

0.197 0 g de ácido ascórbico = 1.118 5 mmol

Molaridad de I_3^- = 1.118 5 mmol/29.41 mL

= 0.038 03 M

(b) 31.63 mL de I_3^- = 1.203 mmol de I_3^- = 1.203 mmol de ácido ascórbico = 0.211 9 g

= 49.94% de la tableta

9-B. 34.02 ml de 0.087 71 M NaOH = 2.983 9 mmol de OH^-. Sea x la masa de ácido malónico y y la masa de cloruro de anilinio. Entonces $x + y = 0.237\,6$ g y

$$\begin{matrix}\text{(Moles de cloruro de anilinio)} \\ + \text{ 2(moles de ácido malónico)}\end{matrix} = 0.002\,983\,9$$

$$\frac{y}{129.59} + 2\left(\frac{x}{104.06}\right) = 0.002\,983\,9$$

Sustituyendo $y = 0.237\,6 - x$ se obtiene $x = 0.099\,97$ g = 42.07% ácido malónico. Cloruro de anilinio = 57.93%.

9-C. (a) $\frac{0.824 \text{ g ácido}}{204.233 \text{ g/mol}} = 4.03$ mmol. Esta cantidad de NaOH se encuentra en 0.038 314 kg de solución de NaOH

$$\Rightarrow \text{concentración} = \frac{4.03 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0.038\,314 \text{ kg solución}} = 0.105_3 \text{ mol/kg solución}$$

(b) mol NaOH = (0.057 911 kg)(0.1053 mol/kg) = 6.10 mmol. Como 2 mol NaOH reaccionan con 1 mol H_2SO_4,

$$[H_2SO_4] = \frac{3.05 \text{ mmol}}{10.00 \text{ mL}} = 0.305 \text{ M}$$

9-D. La reacción es $SCN^- + Cu^+ \rightarrow CuSCN(s)$. El punto de equivalencia se encuentra cuando la cantidad (en moles) de Cu^+ es igual a la de $SCN^- \Rightarrow V_e = 100.0$ mL. Antes del punto de equivalencia hay un exceso de SCN^- que permanece en la solución. Se calcula la molaridad de SCN^- y se halla $[Cu^+]$ a partir de la relación $[Cu^+] = K_{ps}/[SCN^-]$. Por ejemplo, cuando se han agregado 0.10 mL de Cu^+,

$$[SCN^-] = \left(\frac{100.0 - 0.10}{100.0}\right)(0.080\,0)\left(\frac{50.0}{50.1}\right) = 7.98 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Cu^+] = 4.8 \times 10^{-15}/7.98 \times 10^{-2} = 6.0 \times 10^{-14}$$

$$pCu^+ = 13.22$$

En el punto de equivalencia, $[Cu^+][SCN^-] = x^2 = K_{ps} \Rightarrow x = [Cu^+] = 6.9 \times 10^{-8} \Rightarrow pCu^+ = 7.16$.

Después del punto de equivalencia se tiene un exceso de Cu^+. Por ejemplo, cuando $V = 101.0$ mL,

$$[Cu^+] = (0.040\,0)\left(\frac{101.0 - 100.0}{151.0}\right) = 2.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pCu^+ = 3.58$$

mL	pCu	mL	pCu	mL	pCu
0.10	13.22	75.0	12.22	100.0	7.16
10.0	13.10	95.0	11.46	100.1	4.57
25.0	12.92	99.0	10.75	101.0	3.58
50.0	12.62	99.9	9.75	110.0	2.60

9-E. (a) Moles de I^- = 2(moles de Hg_2^{2+})

$$(V_e)(0.100 \text{ M}) = 2(40.0 \text{ mL})(0.040\,0 \text{ M}) \Rightarrow V_e = 32.0 \text{ mL}$$

(b) Prácticamente todo el Hg_2^{2+} ha precipitado después de añadir los 3.20 mmol de I^-. La cantidad de iones que permanece en solución es

$$[NO_3^-] = \frac{3.20 \text{ mmol}}{1.00 \text{ mL}} = 0.032\,0 \text{ M}$$

$$[I^-] = \frac{2.80 \text{ mmol}}{100.0 \text{ mL}} = 0.028\,0 \text{ M}$$

$$[K^+] = \frac{6.00 \text{ mmol}}{100.0 \text{ mL}} = 0.060\,0 \text{ M}$$

$$\mu = \tfrac{1}{2}\sum c_i z_i^2 = 0.060\,0 \text{ M}$$

(c) $\mathscr{A}_{Hg_2^{2+}} = K_{ps}/\mathscr{A}_{I^-}^2$

$$= 4.5 \times 10^{-29}/(0.028\,0)^2(0.795)^2$$

$$= 9.1 \times 10^{-26} \Rightarrow pHg_2^{2+} = 25.04$$

9-F. Para el AgBr, $V_e = 23.66$ mL. A 2.00, 10.00, 22.00 y 23.00 mL, el AgBr ha precipitado parcialmente y permanece un exceso de Br^-.

$$2.00 \text{ mL: } [Ag^+] = \frac{K_{ps} \text{ (para AgBr)}}{[Br^-]}$$

$$= \frac{5.0 \times 10^{-13}}{\underbrace{\left(\frac{23.66 - 2.00}{23.66}\right)}_{\text{Fracción remanente}}\underbrace{(0.050\,00)}_{\text{Molaridad inicial de } Br^-}\underbrace{\left(\frac{40.00}{42.00}\right)}_{\text{Factor dilución}}}$$

$$= 1.15 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 10.94$$

Con un razonamiento similar se encuentra

10.00 mL: $pAg^+ = 10.66$

22.00 mL: $pAg^+ = 9.66$

23.00 mL: $pAg^+ = 9.25$

A 24.00, 30.00 y 40.00 mL, el AgCl precipita y un exceso de Cl^- permanece en solución

24.00 mL:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps} \text{ (para AgCl)}}{[Cl^-]}$$

$$= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{\left(\frac{47.32 - 24.00}{23.66}\right)(0.050\,00)\left(\frac{40.00}{64.00}\right)}$$

$$= 5.8 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 8.23$$

Con un razonamiento similar se encuentra

30.00 mL: $pAg^+ = 8.07$

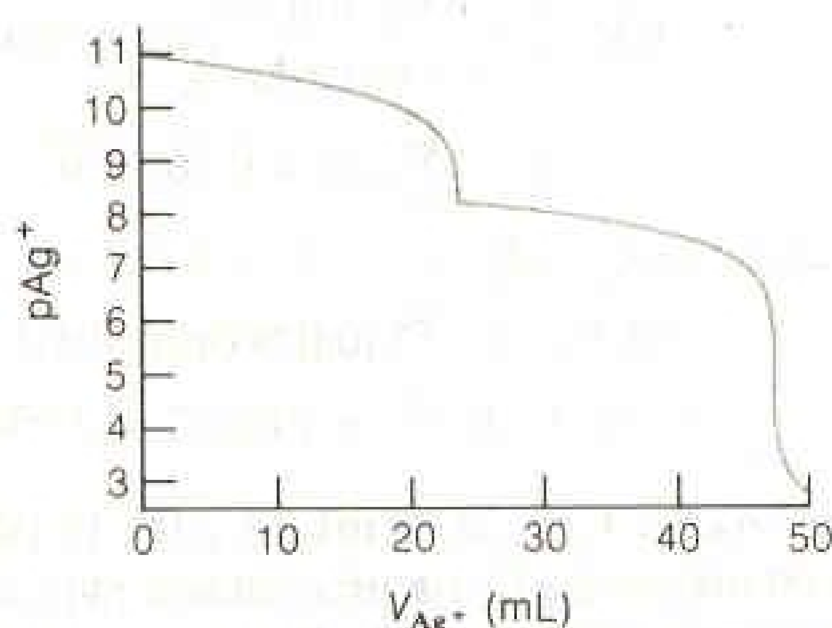
40.00 mL: $pAg^+ = 7.63$

En el segundo punto de equivalencia (47.32 mL), $[Ag^+] = [Cl^-]$, y puede escribirse

$$[Ag^+][Cl^-] = x^2 = K_{ps} \text{ (para AgCl)}$$
$$\Rightarrow [Ag^+] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$pAg^+ = 4.87$$

A 50.00 mL, hay un exceso de (50.00 − 47.32) = 2.68 mL de Ag^+.

$$[Ag^+] = \left(\frac{2.68}{90.00}\right)(0.084\,54 \text{ M}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$
$$pAg^+ = 2.60$$



9-G.(a) Se requieren 12.6 mL de Ag^+ para precipitar el I^-. Se requieren (27.7 − 12.6) = 15.1 mL para precipitar el SCN^-.

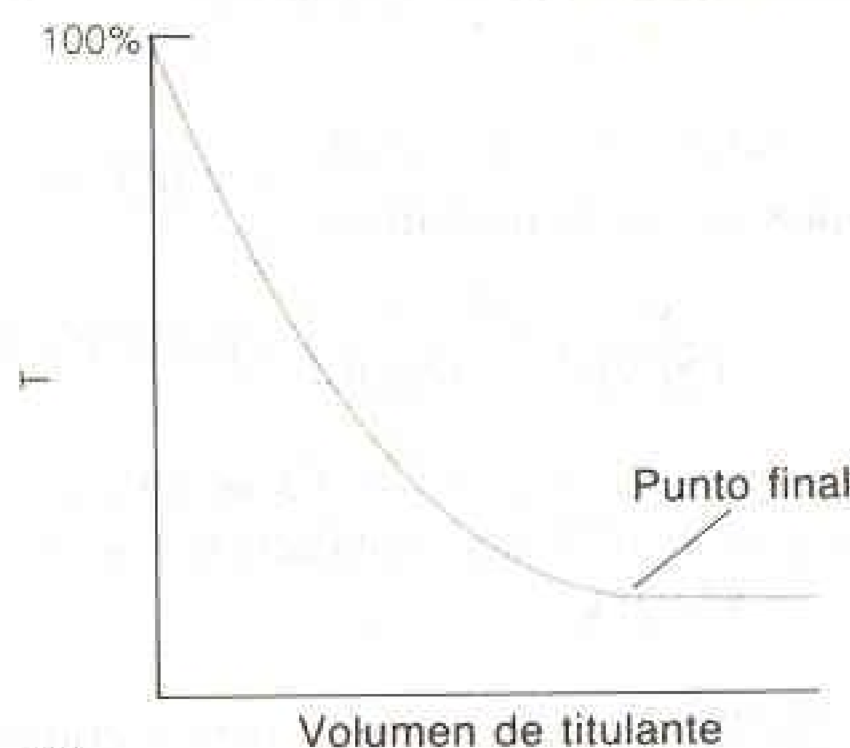
$$[SCN^-] = \frac{\text{moles de } Ag^+ \text{ necesarios para reaccionar con } SCN^-}{\text{volumen inicial de } SCN^-}$$
$$= \frac{[27.7\ (\pm 0.3) - 12.6\ (\pm 0.4)][0.068\,3\ (\pm 0.000\,1)]}{50.00\ (\pm 0.05)}$$
$$= \frac{[15.1\ (\pm 0.5)][0.068\,3\ (\pm 0.000\,1)]}{50.00\ (\pm 0.05)}$$
$$= \frac{[15.1\ (\pm 3.31\%)][0.068\,3\ (\pm 0.146\%)]}{50.00\ (\pm 0.100\%)}$$
$$= 0.020\,6\ (\pm 0.000\,7) \text{ M}$$

(b) $[SCN^-]\ (\pm 4.0\%) =$
$$\frac{[27.7\ (\pm 0.3) - 12.6\ (\pm ?)][0.068\,3\ (\pm 0.000\,1)]}{50.00\ (\pm 0.05)}$$

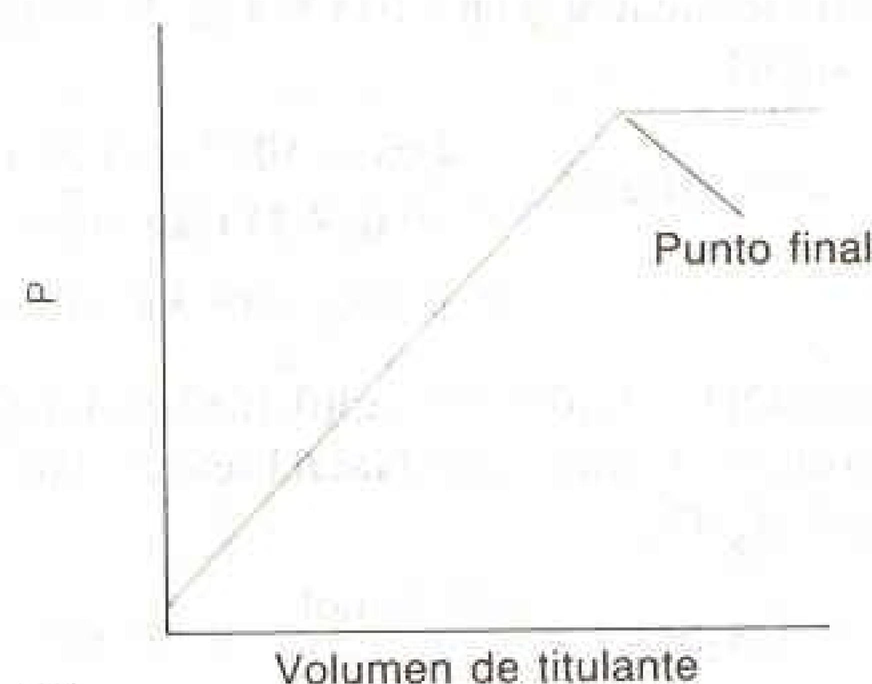
Sea $y\%$ el error en 15.1 mL:

$$(4.0\%)^2 = (y\%)^2 + (0.146\%)^2 + (0.100\%)^2$$
$$\Rightarrow y = 4.00\% = 0.603 \text{ mL}$$
$$27.7\ (\pm 0.3) - 12.6\ (\pm ?) = 15.1\ (\pm 0.603)$$
$$\Rightarrow 0.3^2 + ?^2 = 0.603^2 \Rightarrow ? = 0.5 \text{ mL}$$

9-H. La transmitancia debe disminuir y la dispersión debe aumentar hasta que se alcance el punto de equivalencia. Obsérvese que la transmitancia se relaciona logarítmicamente con la absorbancia y, por tanto, con la concentración de partículas.



(a)



(b)

Capítulo 10

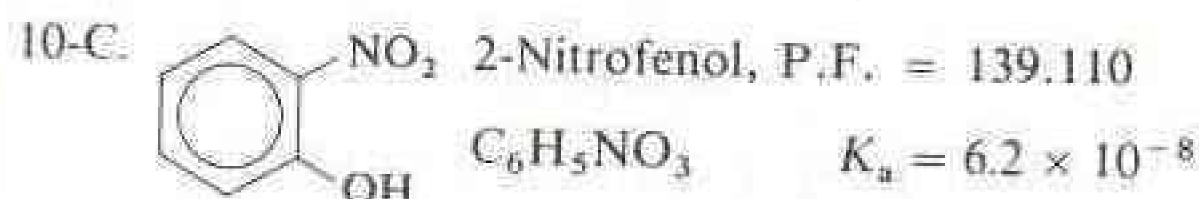
10-A. $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+}$. Sin embargo $\mathcal{A}_{H^+} \cdot \mathcal{A}_{OH^-} = K_w \Rightarrow \mathcal{A}_{H^+} = K_w/\mathcal{A}_{OH^-}$. Para NaOH 1.0×10^{-2} M, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-2}$ M y $\gamma_{OH^-} = 0.900$ (usando la Tabla 6-1, con fuerza iónica) = 0.010 M).

$$\mathcal{A}_{H^+} = \frac{K_w}{[OH^-]\gamma_{OH^-}}$$
$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{(1.0 \times 10^{-2})(0.900)}$$
$$= 1.11 \times 10^{-12}$$
$$\Rightarrow pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = 11.95$$

10-B(a) Balance de cargas: $[H^+] = [OH^-] + [Br^-]$
Balance de masa: $[Br^-] = 1.0 \times 10^{-8}$ M
Equilibrio: $[H^+][OH^-] = K_w$
Haciendo $[H^+] = x$ y $[Br^-] = 1.0 \times 10^{-8}$ M, el balance de cargas indica $[OH^-] = x - 1.0 \times 10^{-8}$. Sustituyendo en la relación para K_w se obtiene

$$(x)(x - 1.0 \times 10^{-8}) = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$\Rightarrow x = 1.0_5 \times 10^{-7} \text{ M}$$
$$\Rightarrow pH = 6.98$$

(b) Balance de cargas: $[H^+] = [OH^-] + 2\,[SO_4^{2-}]$
Balance de masa: $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-8}$ M
Equilibrio: $[H^+][OH^-] = K_w$
Como antes, haciendo $[H^+] = x$ y $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-8}$ M se tiene $[OH^-] = x - 2.0 \times 10^{-8}$ y $[H^+][OH^-] = (x)[x - (2.0 \times 10^{-8})] = 1.0 \times 10^{-14} \Rightarrow x = 1.10 \times 10^{-7}$ M $\Rightarrow$ pH = 6.96.

10-C. 

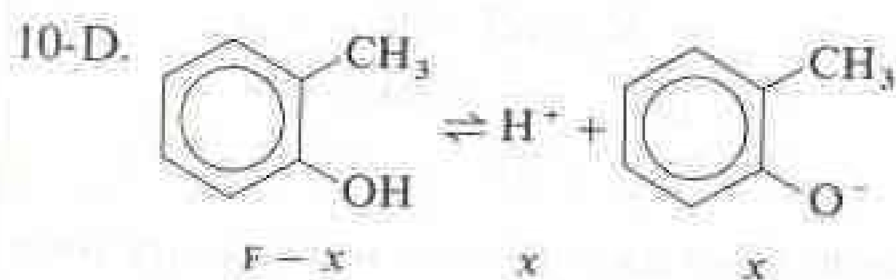
2-Nitrofenol, P.F. = 139.110
$C_6H_5NO_3$ $\qquad K_a = 6.2 \times 10^{-8}$

F_{HA} (concentración formal)

$$= \frac{1.23 \text{ g/(139.110 g/mol)}}{0.250 \text{ L}}$$
$$= 0.035\,4 \text{ M}$$

$$\underset{F-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-}$$

$$\frac{x^2}{0.035\,4 - x} = 6.2 \times 10^{-8} \Rightarrow$$
$$x = 4.7 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow$$
$$\text{pH} = -\log x = 4.33$$

10-D. 

Pero $[H^+] = 10^{-pH} = 8.9 \times 10^{-7}$ M $\Rightarrow [A^-] = 8.9 \times 10^{-7}$ M y $[HA] = 0.010 - [H^+] = 0.010$.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(8.9 \times 10^{-7})^2}{0.010}$$
$$= 7.9 \times 10^{-11} \Rightarrow pK_a = 10.10$$

10-E. Si $[HA] \to 0$, pH $\to$ 7. Si pH = 7,

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a}{[H^+]}[HA]$$
$$= \frac{10^{-5.00}}{10^{-7.00}} = 100[HA]$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{100[HA]}{[HA] + 100[HA]}$$
$$= \frac{100}{101} = 99\%$$

Si $pK_a = 9.00$, se halla $\alpha = 0.99\%$.

10-F.

$$\underset{F-x}{CH_3CH_2CH_2CO_2^-} + H_2O \rightleftharpoons$$

$$\underset{x}{CH_3CH_2CH_2CO_2H} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 6.58 \times 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \Rightarrow x = 5.7_4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8.76$$

10-G. (a)

$$\underset{F-x}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O \rightleftharpoons$$

$$\underset{x}{CH_3CH_2NH_3^+} + \underset{x}{OH^-}$$

Como pH = 11.80, $[OH^-] = K_w/10^{-pH} = 6.3 \times 10^{-3}$ M $= [BH^+]$. $\quad [B] = F - x = 0.094$ M.

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{(6.3 \times 10^{-3})^2}{0.094} = 4.2 \times 10^{-4}$$

(b)

$$\underset{F-x}{CH_3CH_2NH_3^+} \rightleftharpoons \underset{x}{CH_3CH_2NH_2} + \underset{x}{H^+}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2.4 \times 10^{-11}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 1.5_5 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5.81$$

10-H.

Compuesto	pK_a (para el ácido conjugado)	
amoniaco	9.24	→ El más adecuado, ya que pK_a es la más cercana al pH
anilina	4.60	
hidrazina	8.48	
piridina	5.23	

10-I. pH = 4.25 + log 0.75 = 4.13

10-J. (a) $\text{pH} = pK_2 \text{ (para } H_2CO_3) + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$

$$10.80 = 10.329 + \log\frac{(4.00/138.206)}{(x/84.007)}$$
$$\Rightarrow x = 0.822 \text{ g}$$

(b)

	CO_3^{2-}	+ H^+	→ HCO_3^-
Moles iniciales:	$0.029\,9_4$	0.010 0	0.009 78
Moles finales:	$0.018\,9_4$	—	$0.019\,7_8$

$$\text{pH} = 10.329 + \log\frac{0.018\,9_4}{0.019\,7_8} = 10.31$$

(c)

	CO_3^{2-}	+ H^+	→ HCO_3^-
Moles iniciales:	$0.028\,9_4$	x	—
Moles finales:	$0.028\,9_4 - x$	—	x

$$10.00 = 10.329 + \log\frac{0.028\,9_4 - x}{x}$$
$$\Rightarrow x = 0.019\,7 \text{ mol}$$
$$\Rightarrow \text{volumen} = \frac{0.019\,7 \text{ mol}}{0.320 \text{ M}} = 61.6 \text{ mL}$$

10-K. $H_2C_2O_4$ – P.F. = 90.035. 3.38 g = 0.037 5 mol

$$H_2Ox \xrightarrow{OH^-} HOx^- \xrightarrow{OH^-} Ox^{2-}$$

El pH del HOx^- es aproximadamente ½(pK_1 + pK_2) = 2.76. A pH = 2.40, las especies predominantes serán H_2Ox^- y HOx^-.

	H_2Ox	$+ OH^-$	$\rightarrow HOx^- + H_2O$
Moles iniciales:	0.037 5	x	—
Moles finales:	0.037 5 – x	—	x

$$pH = pK_1 + \log\frac{[HOx^-]}{[H_2Ox]}$$

$$2.40 = 1.252 + \log\frac{x}{0.037\,5 - x}$$

$$x = 0.035\,0 \text{ mol} \Rightarrow \text{volumen} = \frac{0.035\,0 \text{ mol}}{0.800 \text{ M}}$$

$$= 43.8 \text{ mL}$$

(Obsérvese que este problema implica un pH bastante bajo, al que sería más apropiado utilizar las ecuaciones 10-64 y 10-65).

10-L. (a) $H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$

$0.050 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = K_1 = 1.23 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow x = 1.94 \times 10^{-2}$$

$$[HSO_3^-] = [H^+] = 1.94 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow pH = 1.71$$

$$[H_2SO_3] = 0.050 - x = 0.031 \text{ M}$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_2[HSO_3^-]}{[H^+]} = K_2,$$

$$= 6.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

(b) $$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.050) + K_1K_w}{K_1 + (0.050)}}$$

$$= 2.55 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 4.59$$

$$[H_2SO_3] = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{K_1}$$

$$= \frac{(2.55 \times 10^{-5})(0.050)}{1.23 \times 10^{-2}}$$

$$= 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_2[HSO_3^-]}{[H^+]} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[HSO_3^-] = 0.050 \text{ M}$$

(c) $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$

$0.050 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 1.52 \times 10^{-7}$$

$$[HSO_3^-] = x = 8.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{x} = 1.15 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\Rightarrow pH = 9.94$$

$$[SO_3^{2-}] = 0.050 - x = 0.050 \text{ M}$$

$$[H_2SO_3] = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{K_1} = 8.1 \times 10^{-13}$$

10-M. (a) Llamemos a las tres formas de la glutamina H_2G^+, HG y G^-; la forma que se presenta es HG.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.010) + K_1K_w}{K_1 + 0.010}}$$

$$= 1.9_9 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 5.70$$

(b) Llamemos a las cuatro formas de la cisteína H_3C^+, H_2C, HC^- y C^{2-}; la forma que se presenta es HC^-.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3(0.010) + K_2K_w}{K_2 + 0.010}}$$

$$= 2.8_1 \times 10^{-10} \Rightarrow pH = 9.55$$

(c) Llamemos a las cuatro formas de la arginina H_3A^{2+}, H_2A^+, HA y A^-; la forma que se presenta es HA.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3(0.010) + K_2K_w}{K_2 + 0.010}}$$

$$= 3.6_8 \times 10^{-11} \Rightarrow pH = 10.43$$

10-N. La reacción de la fenilhidrazina con agua es

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b$$

Se sabe que pH = 8.13, de modo que puede hallarse $[OH^-]$.

$$[OH^-] = \frac{\mathcal{A}_{OH^-}}{\gamma_{OH^-}} = \frac{K_w/10^{-pH}}{\gamma_{OH^-}} = 1.78 \times 10^{-6} \text{ M}$$

(usando $\gamma_{OH^-} = 0.76$ para $\mu = 0.10$ M).

$$K_b = \frac{[BH^+]\gamma_{BH^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}}{[B]\gamma_B}$$

$$= \frac{(1.78 \times 10^{-6})(0.80)(1.78 \times 10^{-6})(0.76)}{[0.010 - (1.78 \times 10^{-6})](1.00)} = 1.93 \times 10^{-10}.$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5.19 \times 10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4.28$$

Para hallar K_b se utilizó la igualdad $[BH^+] = [OH^-]$.

Capítulo 11

11-A. La reacción de titulación es $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, y V_e = 5.00 mL. Se muestran tres cálculos representativos:

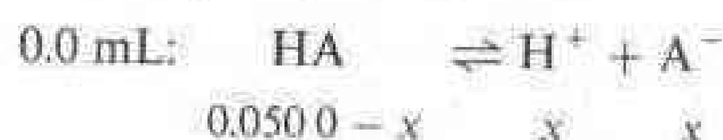
$$1.00 \text{ mL: } [OH^-] = \left(\frac{4.00}{5.00}\right)(0.010\,0)\left(\frac{50.00}{51.00}\right)$$
$$= 0.007\,84 \text{ M}$$
$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) = 11.89$$

$$5.00 \text{ mL: } H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$
$$x^2 = K_w \Rightarrow x = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$
$$pH = -\log x = 7.00$$

$$5.01 \text{ mL: } [H^+] = \left(\frac{0.01}{55.01}\right)(0.100)$$
$$= 1.82 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow pH = 4.74$$

V_a (mL)	pH	V_a	pH	V_a	pH
0.00	12.00	4.50	10.96	5.10	3.74
1.00	11.89	4.90	10.26	5.50	3.05
2.00	11.76	4.99	9.26	6.00	2.75
3.00	11.58	5.00	7.00	8.00	2.29
4.00	11.27	5.01	4.74	10.00	2.08

11-B. La reacción de titulación es $HCO_2H + OH^- \rightarrow HCO_2^- + H_2O$, y V_e = 50.0 mL. Para el ácido fórmico, $K_a = 1.80 \times 10^{-4}$. Se muestran cuatro cálculos representativos.

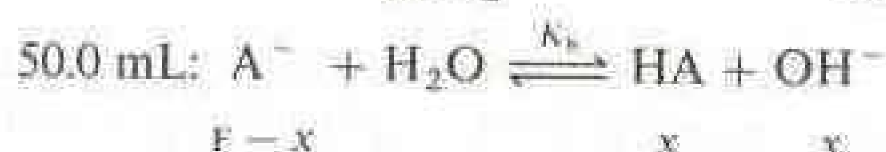


$$0.0 \text{ mL: } \underset{0.050\,0-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-}$$
$$\frac{x^2}{0.050\,0 - x} = K_a \Rightarrow x = 2.91 \times 10^{-3}$$
$$\Rightarrow pH = 2.54$$

48.0 mL: $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

Inicial:	50	48	—	—
Final:	2	—	48	48

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 3.745 + \log\frac{48.0}{2.0} = 5.13$$

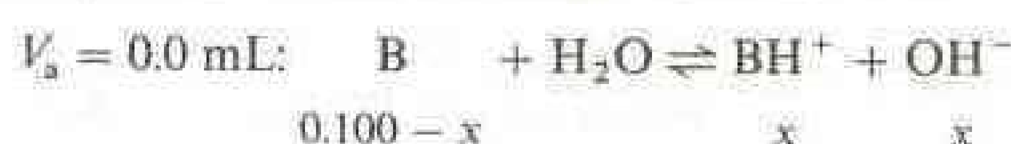


$$50.0 \text{ mL: } \underset{F-x}{A^-} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-}$$
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad y \quad F = \left(\frac{50}{100}\right)(0.05)$$
$$\frac{x^2}{0.025\,0 - x} = 5.56 \times 10^{-11} \Rightarrow x = 1.18 \times 10^{-6} \text{ M}$$
$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8.07$$

$$60.0 \text{ mL: } [OH^-] = \left(\frac{10.0}{110.0}\right)(0.050\,0)$$
$$= 4.55 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow pH = 11.66$$

V_b (mL)	pH	V_b	pH	V_b	pH
0.0	2.54	45.0	4.70	50.5	10.40
10.0	3.14	48.0	5.13	51.0	10.69
20.0	3.57	49.0	5.44	52.0	10.99
25.0	3.74	49.5	5.74	55.0	11.38
30.0	3.92	50.0	8.07	60.0	11.66
40.0	4.35				

11-C. La reacción de titulación es $B + H^+ \rightarrow BH^+$, y V_e = 50.00 mL. Cálculos representativos.



$$V_a = 0.0 \text{ mL: } \underset{0.100-x}{B} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$
$$\frac{x^2}{0.100 - x} = 2.6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 5.09 \times 10^{-4}$$
$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 10.71$$

V_a = 20.0 mL: $B + H^+ \rightarrow BH^+$

Inicial:	50.00	20.0	—
Final:	30.0	—	20.0

$$pH = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log\frac{[B]}{[BH^+]}$$
$$= 8.41 + \log\frac{30.0}{20.0} = 8.59$$

$V_a = V_e$ = 50.0 mL: Todo B se ha convertido en su ácido conjugado, BH^+. La concentración formal de BH^+ es $(\frac{100}{150})(0.100) = 0.066\,7$ M. El pH es determinado por la reacción

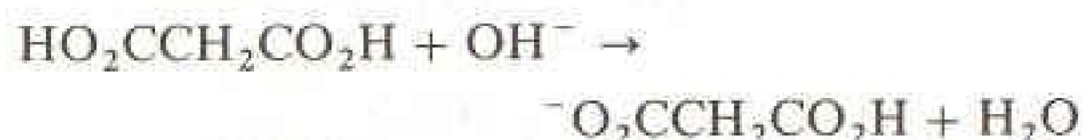
$$\underset{0.066\,7-x}{BH^+} \rightleftharpoons \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+}$$
$$\frac{x^2}{0.066\,7 - x} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow x$$
$$= 1.60 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 4.80$$

V_a = 51.0 mL: Hay un exceso de H^+:

$$[H^+] = \left(\frac{1.0}{151.0}\right)(0.200) = 1.32 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2.88$$

V_a (mL)	pH	V_a	pH	V_a	pH
0.0	10.71	30.0	8.23	50.0	4.80
10.0	9.01	40.0	7.81	50.1	3.88
20.0	8.59	49.0	6.72	51.0	2.88
25.0	8.41	49.9	5.71	60.0	1.90

11-D. Las reacciones de titulación son



$$HO_2CCH_2CO_2H + OH^- \rightarrow {}^-O_2CCH_2CO_2H + H_2O$$

$${}^-O_2CCH_2CO_2H + OH^- \rightarrow {}^-O_2CCH_2CO_2^- + H_2O$$

y los puntos de equivalencia se sitúan en 25.0 y 50.0 mL. El ácido malónico se designa H_2M

0.0 mL: $H_2M \rightleftharpoons H^+ + HM^-$

$$0.050\,0 - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.050\,0 - x} = K_1 \Rightarrow x = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow pH = 2.11$$

8.0 mL: $H_2M + OH^- \rightarrow HM^- + H_2O$

Inicial:	25	8	—
Final:	20	—	8

$$pH = pK_1 + \log\frac{[HM^-]}{[H_2M]} = 2.847 + \log\frac{8}{17} = 2.52$$

12.5 mL: $V_b = \frac{1}{2}V_e \Rightarrow pH = pK_1 = 2.85$

19.3 mL: $H_2M + OH^- \rightarrow HM^- + H_2O$

Inicial:	25	19.3	—
Final:	5.7	—	19.3

$$pH = pK_1 + \log\frac{19.3}{5.7} = 3.38$$

25.0 mL: En el primer punto de equivalencia, el H_2M se ha convertido en HM^-.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

donde $F = \left(\frac{50}{75}\right)(0.050\,0)$

$$[H^+] = 5.23 \times 10^{-5}\ M \Rightarrow pH = 4.28$$

37.5 mL: $V_b = \frac{3}{2}V_e \Rightarrow pH = pK_2 = 5.70$

50.0 mL: En el segundo punto de equivalencia, el H_2M se ha convertido en M^{2-}.

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^- + OH^-$$

$$\left(\frac{50}{100}\right)(0.050\,0) - x \qquad x \qquad x$$

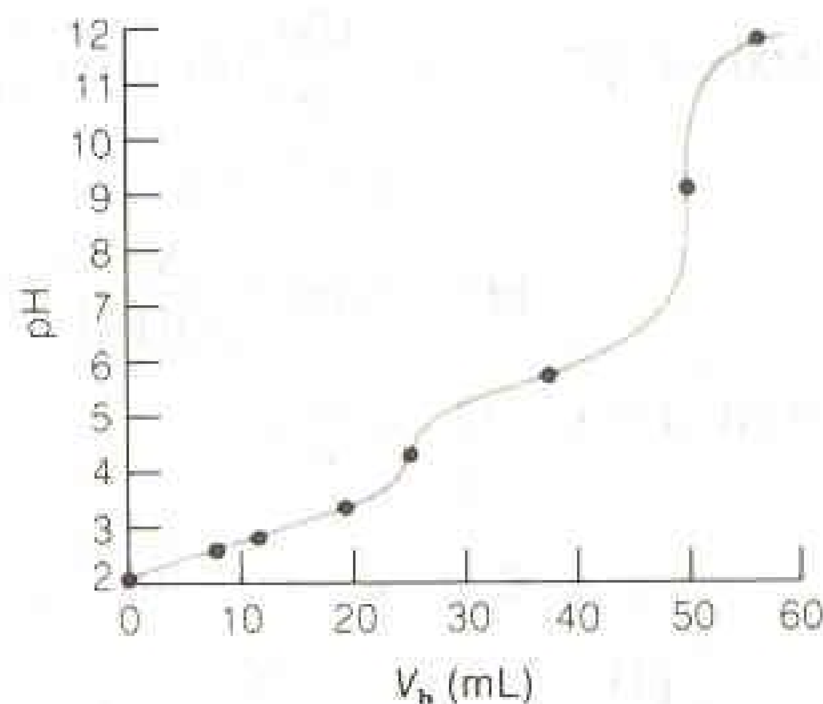
$$\frac{x^2}{0.025\,0 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} \Rightarrow x = 1.12 \times 10^{-5}\ M$$

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9.05$$

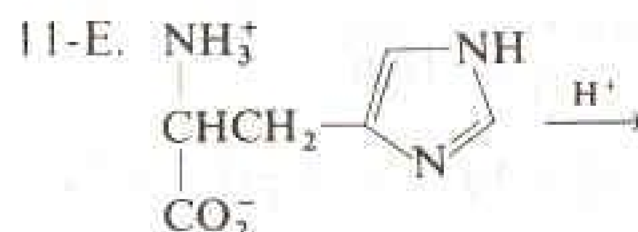
56.3 mL: Hay un exceso de NaOH igual a 6.3 mL.

$$[OH^-] = \left(\frac{6.3}{106.3}\right)(0.100) = 5.93 \times 10^{-3}\ M$$

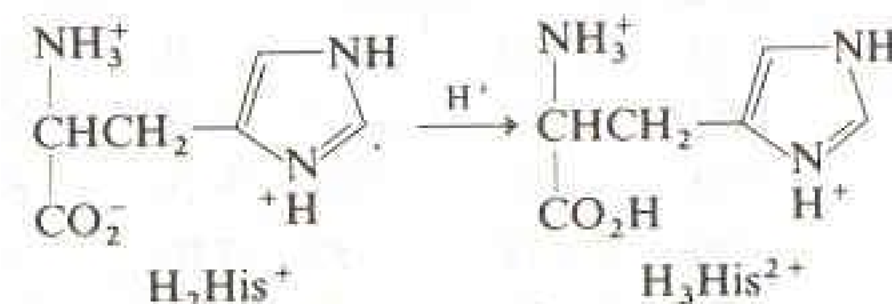
$$\Rightarrow pH = 11.77$$



11-E.



HHis



H_2His^+ $\xrightarrow{H^+}$ H_3His^{2+}

Los puntos de equivalencia se sitúan en 25.0 y 50.0 mL.

0 mL: HHis es el segundo anfolito derivado del ácido triprótico, H_3His^{2+}.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3(0.050\,0) + K_2K_w}{K_2 + (0.050\,0)}}$$

$$= 2.81 \times 10^{-8}\ M \Rightarrow pH = 7.55$$

4.0 mL: $HHis + H^+ \rightarrow H_2His^+$

Inicial:	25	4	—
Final:	21	—	4

$$pH = pK_2 + \log\frac{21}{4} = 6.74$$

12.5 mL: $pH = pK_2 = 6.02$

25 mL: La histidina se ha convertido en H_2His^+ a la concentración formal $F = (\frac{25}{50}) \times (0.050\,0) = 0.0255\,0$ M.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

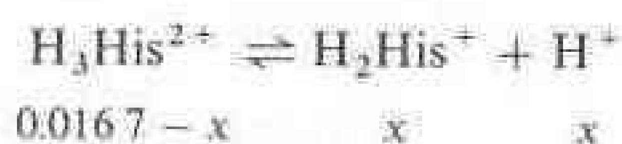
$$= 1.03 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 3.99$$

26.0 mL: $H_2His^+ + H^+ \rightarrow H_3His^{2+}$

	H_2His^+	H^+	H_3His^{2+}
Inicial:	25	1	—
Final:	24	—	1

$$pH = pK_1 + \log \frac{24}{1} = 3.08$$

La histidina se ha convertido en H_2His a la concentración formal F = (25/75)(0.050 0) = 0.016 7 M.



$$H_3His^{2+} \rightleftharpoons H_2His^+ + H^+$$
$$0.016\,7 - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.016\,7 - x} = K_1 \Rightarrow x = 0.010\,8 \text{ M}$$

$$\Rightarrow pH = 1.97$$

11-F. Fig. 11-2: azul de bromotimol: azul → amarillo
Fig. 11-3: azul de timol: amarillo → azul
Fig. 11-4: timolftaleína: incoloro → azul

11-G. (a) $A = 2\,080[HIn] + 14\,200[In^-]$
(b) $[HIn] = x$; $[In^-] = 1.84 \times 10^{-4} - x$

$$A = 0.868$$
$$= 2\,080x + 14\,200(1.84 \times 10^{-4} - x)$$
$$\Rightarrow x = 1.44 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$
$$= 6.23 - \log \frac{(1.84 \times 10^{-4}) - (1.44 \times 10^{-4})}{1.44 \times 10^{-4}}$$
$$= 6.79$$

11-H. La reacción de titulación es $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$. Se requiere un mol de NaOH para reaccionar con un mol de HA. Por lo tanto, la concentración formal de A^- en el punto de equivalencia es

$$\underbrace{\left(\frac{27.63}{127.63}\right)}_{\text{Factor de dilución para NaOH}} \times \underbrace{(0.093\,81)}_{\text{Concentración inicial de NaOH}} = 0.020\,31 \text{ M}$$

Puesto que el pH es 10.99, se tiene que $[OH^-] = 9.77 \times 10^{-4}$, y puede escribirse

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{(9.77 \times 10^{-4})^2}{0.020\,31 - (9.77 \times 10^{-4})}$$
$$= 4.94 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2.03 \times 10^{-10} \Rightarrow pK_a = 9.69$$

Para el punto situado en 19.47 mL, se tiene

	HA	OH^-	A^-	H_2O
Inicial:	27.63	19.47	—	
Final:	8.16	—	19.47	

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 9.69 + \log \frac{19.47}{8.16} = 10.07$$

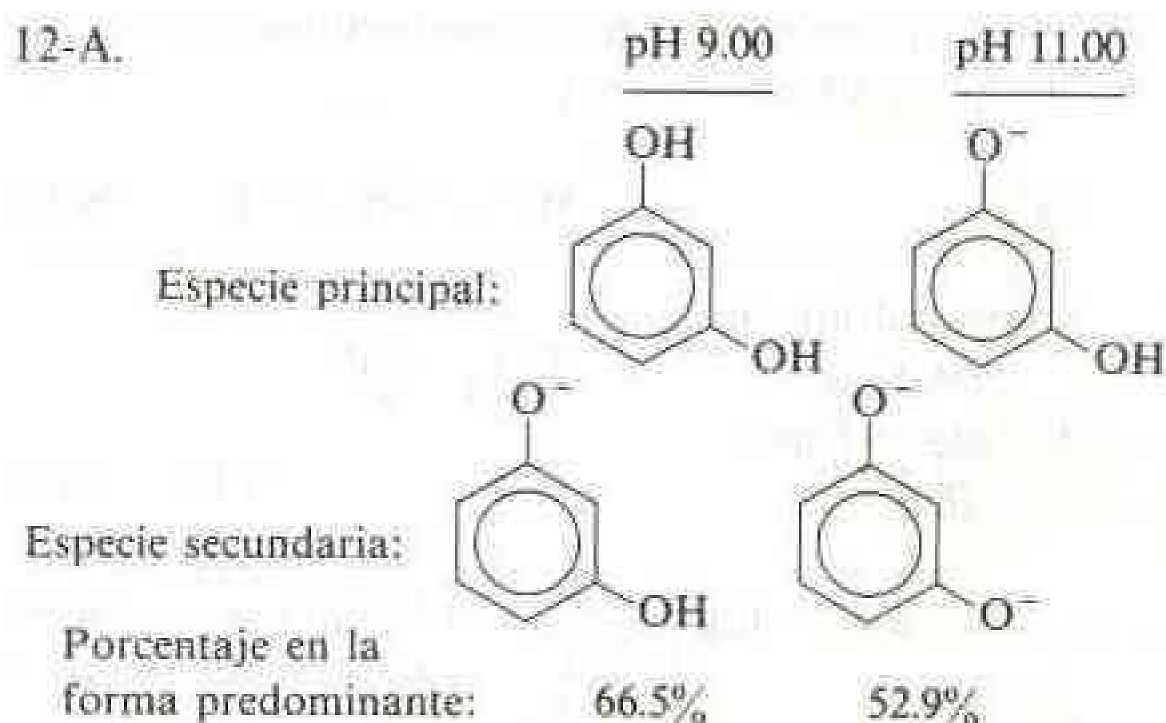
11-I. Cuando $V_b = \frac{1}{2} V_e$, $[HA] = [A^-] = 0.033\,3$ M (corrigiendo para considerar la dilución con NaOH). $[Na^+] = 0.033\,3$ M, también. Fuerza iónica = 0.033 3 M.

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}$$
(de la ecuación 10-57)
$$= 4.62 - \log \frac{(0.033\,3)(0.854)}{(0.033\,3)(1.00)} = 4.69$$

El coeficiente de actividad de A^- se halló por interpolación en la Tabla 6-1.

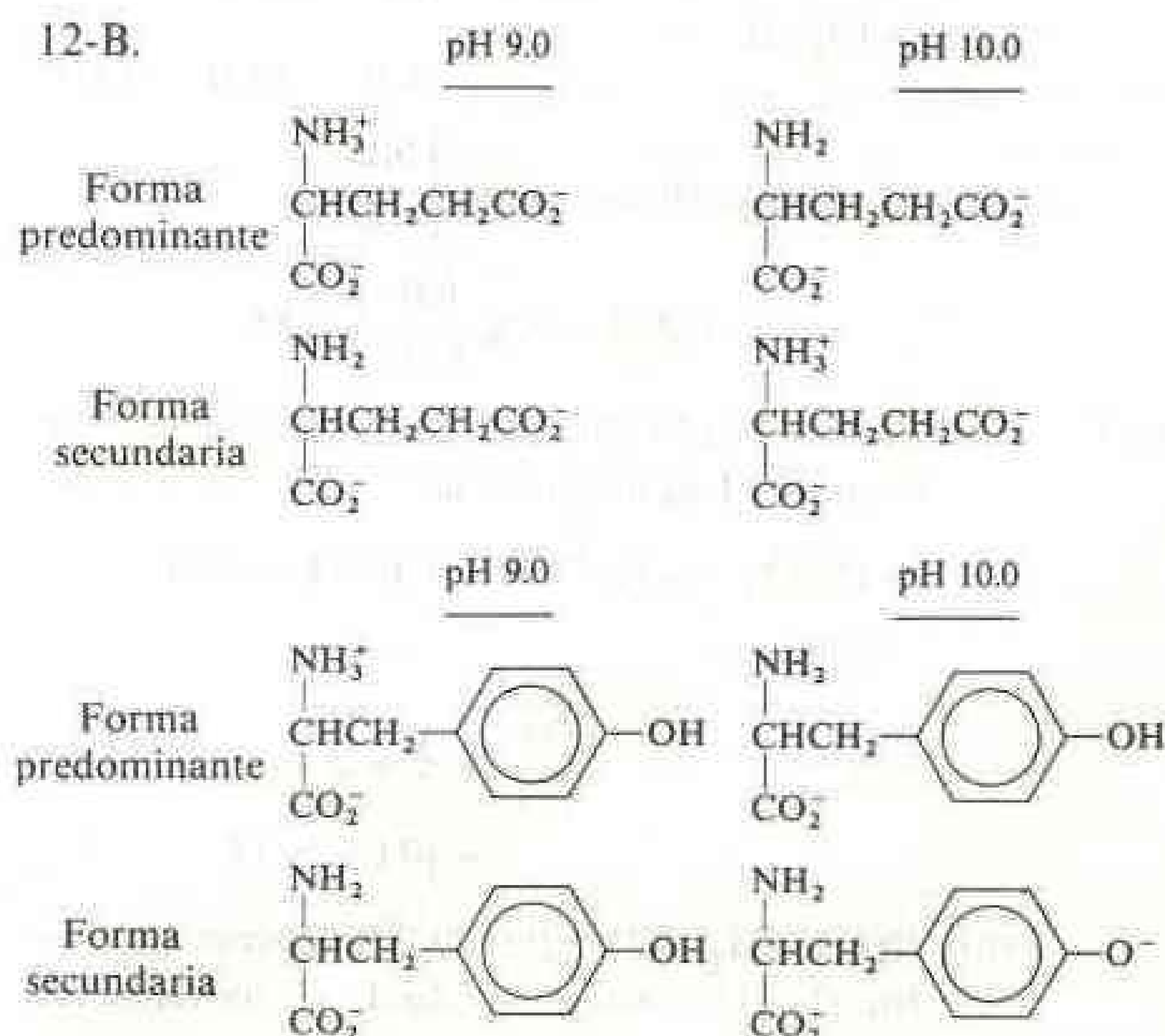
Capítulo 12

12-A.



El porcentaje en la forma predominante se calculó con las fórmulas para α_0 (ecuación 12-19 a pH 9.00) y α_1 (ecuación 12-20 a pH 11.00).

12-B.

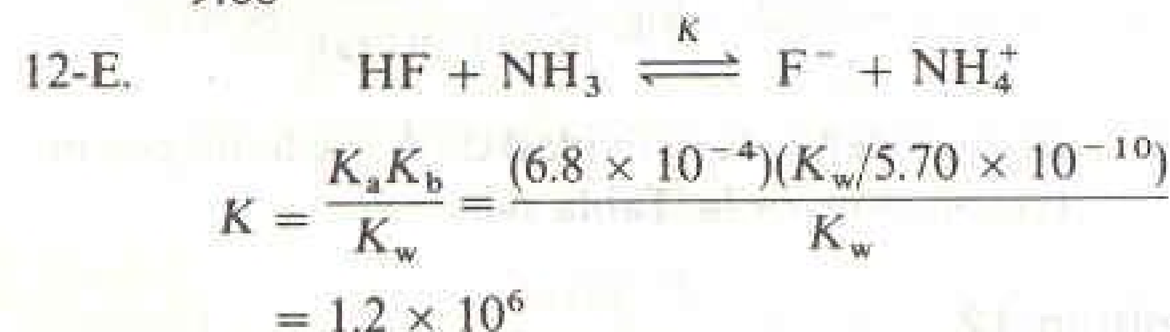


12-C. El pH isoiónico es el de una solución de lisina neutra pura:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3F + K_2K_w}{K_2 + F}} \Rightarrow pH = 9.88$$

12-D. Se sabe que el punto isoeléctrico se sitúa cerca de $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \approx 9.88$. A este pH, la fracción de lisina en la forma H_3L^{2+} es despreciable. Por lo tanto, la condición de electroneutralidad se reduce a $[H_2L^+] = [L^-]$, para la que es válida la expresión pH isoeléctrico $= \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9.88$

12-E. $HF + NH_3 \overset{K}{\rightleftharpoons} F^- + NH_4^+$



$$K = \frac{K_aK_b}{K_w} = \frac{(6.8 \times 10^{-4})(K_w/5.70 \times 10^{-10})}{K_w}$$
$$= 1.2 \times 10^6$$

Puesto que $K \gg 1$, esto corresponde al Caso 1 de la Secc. 12-4.

(a)	HF	+ NH_3 ⇌	F^-	+ NH_4^+
Cantidad inicial relativa:	20.0	14.0	—	—
Cantidad final relativa:	6.0	—	14.0	14.0

$$pH = pK_a + \log\frac{[F^-]}{[HF]} = 3.17 + \log\frac{14.0}{6.0} = 3.54$$

(b)	HF	+ NH_3 ⇌	F^-	+ NH_4^+
Cantidad inicial relativa:	14.0	20.0	—	—
Cantidad final relativa:	—	6.0	14.0	14.0

$$pH = pK_{BH^+} + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$
$$= 9.244 + \log\frac{6.0}{14.0} = 8.88$$

12-F. (a) $[(CH_3CH_2)_4N^+][HCO_2^-]$ es simplemente una base débil monoprótica.

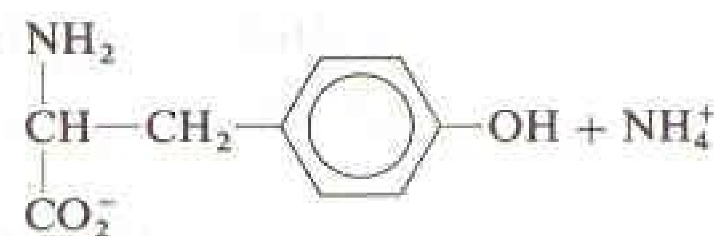
$$HCO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HCO_2H + OH^-$$
$$0.100 - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0.100 - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow x = 2.36 \times 10^{-6}\ M$$
$$\Rightarrow pH = 8.37$$

(b) $[(CH_3CH_2)_3NH^+][HCO_2^-]$ se comporta como el anfolito de un ácido diprótico caracterizado por $pK_1 = 3.745$ (HCO_2H) y $pK_2 = 10.715$ ($(CH_3CH_2)_3NH^+$).

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.100) + K_1K_w}{K_1 + 0.100}} \Rightarrow pH = 7.23$$

12-G.



$$K = \frac{K_aK_b}{K_w} = \frac{K_2\,(\text{para tirosina}) \cdot K_b\,(\text{para } NH_3)}{K_w} = 1.14$$

Puesto que K no es grande, esto corresponde al Caso 2 de la Secc. 12-4.

	HA	+ B	⇌ A^-	+ BH^+
Milimoles iniciales:	0.250	0.225	—	—
Milimoles finales:	$0.250 - x$	$0.225 - x$	x	x

$$\frac{x^2}{(0.250 - x)(0.225 - x)} = 1.14 \Rightarrow x = 0.122$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 9.19 + \log\frac{0.122}{0.250 - 0.122} = 9.17$$

12-H. La respuesta es K_2HPO_4, dado que $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9.77$ para el ácido fosfórico. Los valores de pH estimados para otras soluciones son: ftalato ácido de potasio, $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4.18$; malonato monosódico, $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4.27$; glicina, $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 6.06$; bicarbonato de amonio, $\frac{1}{2}[(K_1$ (de H_2CO_3) $+ K_a$ (de NH_4^+)$] = 7.80$.

12-I. El pH de la solución es 7.50, y la concentración total de indicador es 5.00×10^{-5} M. A pH 7.50, se tiene una cantidad despreciable de H_2In, puesto que $pK_1 = 1.00$. Puede expresarse

$$[HIn^-] + [In^{2-}] = 5.0 \times 10^{-5}$$
$$pH = pK_2 + \log\frac{[In^{2-}]}{[HIn^-]}$$
$$7.50 = 7.95 + \log\frac{[In^{2-}]}{5.00 \times 10^{-5} - [In^{2-}]}$$
$$\Rightarrow [In^{2-}] = 1.31 \times 10^{-5}\ M$$
$$[HIn^-] = 3.69 \times 10^{-5}\ M$$
$$A_{435} = \varepsilon_{435}[HIn^-] + \varepsilon_{435}[In^{2-}]$$
$$= (1.80 \times 10^4)(3.69 \times 10^5)$$
$$+ (1.15 \times 10^4)(1.31 \times 10^{-5}) = 0.815$$

Capítulo 13

13-A. Por cada mol de K^+ que interviene en la primera reacción, se producen cuatro moles de EDTA en la segunda

Moles de EDTA = moles de Zn^{2+} utilizados en la titulación

$$[K^+] = \frac{(\frac{1}{4})\,(\text{moles de } Zn^{2+})}{\text{volumen de muestra inicial}}$$

$$= \frac{(\frac{1}{4})[28.73\,(\pm 0.03)][0.043\,7\,(\pm 0.000\,1)]}{250.0\,(\pm 0.1)}$$

$$= \frac{[\frac{1}{4}(\pm 0\%)][28.73\,(\pm 0.104\%)][0.043\,7(\pm 0.229\%)]}{250.0\,(\pm 0.040\,0\%)}$$

$$= 1.256\,(\pm 0.255\%) \times 10^{-3}\ \text{M}$$

$$= 1.256\,(\pm 0.003)\ \text{mM}$$

13-B. Fe^{3+} + Cu^{2+} totales en 25.00 mL = (16.06 mL) × (0.050 83 M) = 0.816 3 mmol.

Segunda titulación:

Milimoles EDTA usados: (25.00)(0.050 83) =	1.270 8
Milimoles Pb^{2+} requeridos: (19.77)(0.018 83) =	0.372 3
Milimoles Fe^{3+} presentes (diferencia):	0.898 5

Como en la segunda titulación se usaron 50.00 mL de problema, en 25.00 mL la cantidad de Fe^{3+} es 0.449 2 mmol. En el mismo volumen la cantidad de Cu^{2+} es 0.816 3 − 0.449 2 = 0.367 1 mmol/25.00 mL = 0.014 68 M.

13-C. Si se designa [EDTA] a la concentración total de EDTA libre, puede escribirse

$$\frac{[GaY^-]}{[Ga^{3+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = 7.58 \times 10^{11}$$

Algunos cálculos representativos son como sigue:

$$0.1\ \text{mL: } [EDTA] = \left(\frac{25.0 - 0.1}{25.0}\right)(0.040\,0)\left(\frac{50.0}{50.1}\right)$$
$$= 0.039\,8\ \text{M}$$

$$[GaY^-] = \left(\frac{0.1}{50.1}\right)(0.080\,0)$$
$$= 1.60 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$[Ga^{3+}] = \frac{(1.32 \times 10^{-12})[GaY^-]}{[EDTA]}$$
$$= 5.31 \times 10^{-15}$$
$$\Rightarrow pGa^{3+} = 14.28$$

25.0 mL: Concentración formal de GaY^-

$$= \left(\frac{25.0}{75.0}\right)(0.080\,0) = 0.026\,7\text{M}$$

	Ga^{3+}	+ EDTA ⇌	GaY^-
Concentración inicial:	—	—	0.026 7
Concentración final:	x	x	0.026 7 − x

$$\frac{0.026\,7 - x}{x^2} = 7.58 \times 10^{11}$$
$$\Rightarrow [Ga^{2+}] = 1.88 \times 10^{-7}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow pGa^{3+} = 6.73$$

$$26.0\ \text{mL: } Ga^{3+} = \left(\frac{1.0}{76.0}\right)(0.080\,0)$$
$$= 1.05 \times 10^{-3}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow pGa^{3+} = 2.98$$

Resumen:

Volumen (mL)	pGa^{3+}	Volumen	pGa^{3+}
0.1	14.28	24.0	10.50
5.0	12.48	25.0	6.73
10.0	12.06	26.0	2.98
15.0	11.70	30.0	2.30
20.0	11.28		

13-D.

$$\begin{array}{ll} HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} & K_6 \\ H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} & K_5 \\ \hline H_2Y^{2-} \rightleftharpoons 2H^+ + Y^{4-} & K = K_5K_6 \end{array}$$

$$= \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{[H_2Y^{2-}]}$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{K_5K_6} = \frac{[H^+]^2\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}{K_5K_6}$$

Usando los valores $[H^+] = 10^{-4.00}$, $\alpha_{Y^{4-}} = 3.8 \times 10^{-9}$ y $[EDTA] = 1.88 \times 10^{-7}$ se tiene $[H_2Y^{2-}] = 1.8 \times 10^{-7}$ M.

13-E. (a) Un volumen de Fe^{3+} requiere dos volúmenes de EDTA para alcanzar el punto de equivalencia. La concentración formal de FeY^- en el punto de equivalencia es (1/3)(0.010 0) = 0.003 33 M.

$$\begin{array}{ccc} Fe^{3+} & + \ EDTA \rightleftharpoons & FeY^- \\ x & x & 0.003\,33 - x \end{array}$$

$$\frac{0.003\,33 - x}{x^2} = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$
$$\Rightarrow x = [Fe^{3+}] = 8.8 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

(b) Puesto que el pH es 2.00, el *cociente* $[H_3Y^-]/[H_2Y^{2-}]$ es constante en *toda* la titulación.

$$\frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} = K_4 \Rightarrow \frac{[H_3Y^-]}{[H_2Y^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_4}$$
$$= 4.6$$

13-F. K_f para $CoY^{2-} = 10^{16.31} = 2.0 \times 10^{16}$.

$$\alpha_{Y^{4-}} = 0.054 \text{ a pH } 9.00$$

$$\alpha_{Co^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[C_2O_4^{2-}] + \beta_2[C_2O_4^{2-}]^2} = 6.8 \times 10^{-6}$$

(usando $\beta_1 = K_1 = 10^{4.69}$ y $\beta_2 = K_1K_2 = 10^{4.69}\,10^{2.46}$)

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = 1.1 \times 10^{15}$$

$$K_f'' = \alpha_{Co^{2+}} \alpha_{Y^{4-}} K_f = 7.5 \times 10^{9}$$

0 mL: $[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}}(1.00 \times 10^{-3})$

$$= 6.8 \times 10^{-9}\text{ M} \Rightarrow pCo^{2+} = 8.17$$

1.00 mL: $$C_{Co^{2+}} = \underbrace{\left(\frac{1.00}{2.00}\right)}_{\text{fracción remanente}} \underbrace{(1.00 \times 10^{-3})}_{\text{Concentración inicial}} \underbrace{\left(\frac{20.00}{21.00}\right)}_{\text{factor de dilución}}$$

$$= 4.76 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}} C_{Co^{2+}}$$

$$= 3.2 \times 10^{-9}\text{ M} \Rightarrow pCo^{2+} = 8.49$$

2.00 mL: Este es el punto de equivalencia.

$$\underset{x}{C_{Co^{2+}}} + \underset{x}{EDTA} \overset{K_f''}{\rightleftharpoons} \underset{\frac{20.00}{22.00}(1.00 \times 10^{-3}) - x}{CoY^{2-}}$$

$$K_f'' = \frac{9.09 \times 10^{-4} - x}{x^2}$$

$$\Rightarrow x = 3.5 \times 10^{-7}\text{ M} = C_{Co^{2+}}$$

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}} C_{Co^{2+}}$$

$$= 2.4 \times 10^{-12}\text{ M} \Rightarrow pCo^{2+} = 11.63$$

3.00 mL:

$$\text{Concentración de EDTA en exceso} = \frac{1.00}{23.00}(1.00 \times 10^{-2}) = 4.35 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$\text{Concentración de } CoY^{2-} = \frac{20.00}{23.00}(1.00 \times 10^{-3}) = 8.70 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Conociendo [EDTA] y $[CoY^{2-}]$, es posible usar la constante de equilibrio K_f' para hallar $[Co^{2+}]$:

$$K_f' = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][EDTA]} = \frac{[8.70 \times 10^{-4}]}{[Co^{2+}][4.35 \times 10^{-4}]}$$

$$\Rightarrow [Co^{2+}] = 1.8 \times 10^{-15}\text{ M} \Rightarrow pCo^{2+} = 14.74$$

13-G. 25.0 mL de ácido iminodiacético 0.120 M = 3.00 mmol
25.0 mL de Cu^{2+} 0.050 0 M = 1.25 mmol

	Cu^{2+} +	2 Ácido iminodiacético	$\rightleftharpoons CuX_2^{2-}$
Milimoles iniciales:	1.25	3.00	—
Milimoles finales:	—	0.50	1.25

$$\frac{[CuX_2^{2-}]}{[Cu^{2+}][X^{2-}]^2} = K_f$$

$$\frac{[1.25/50.0]}{[Cu^{2+}][(0.50/50.0)(4.6 \times 10^{-3})]^2} = 3.5 \times 10^{16}$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 3.4 \times 10^{-10}\text{ M}$$

Capítulo 14

14-A. El potencial de celda será 1.35 V, puesto que todas las actividades son unitarias.

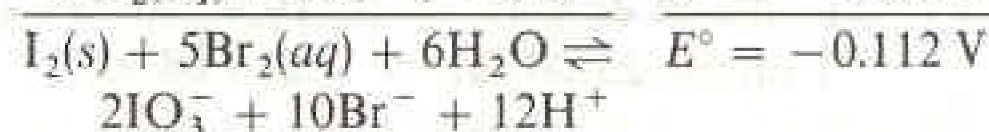
$$I = P/E = 0.010\,0\text{ W}/1.35\text{ V} = 7.41 \times 10^{-3}\text{ C/s}$$
$$= 7.68 \times 10^{-8}\text{ mol e}^-/\text{s} = 2.42\text{ mol e}^-/365\text{ días}$$
$$= 1.21\text{ mol HgO}/365\text{ días} = 0.262\text{ kg HgO}$$
$$= 0.578\text{ lb}$$

14-B.

(a) $I_2(s) + 6H_2O \rightleftharpoons$

$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^-$ $\quad E^\circ = -1.210$ V

$5Br_2(aq) + 10e^- \rightleftharpoons 10Br^-$ $\quad E^\circ = 1.098$ V



$I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 10Br^- + 12H^+$ $\quad E^\circ = -0.112$ V

$$K = 10^{10(-0.112)/0.059\,16} = 1 \times 10^{-19}$$

(b) $Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$ $\quad E^\circ = -0.89$ V

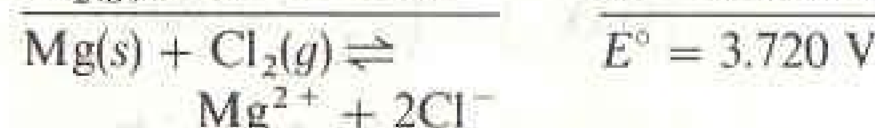
$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ = 0.44$ V

$Cr^{2+} + Fe(s) \rightleftharpoons Cr(s) + Fe^{2+}$ $\quad E^\circ = -0.45$ V

$$K = 10^{2(-0.45)/0.059\,16} = 10^{-17}$$

(c) $Mg(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ = 2.360$ V

$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ $\quad E^\circ = 1.360$ V

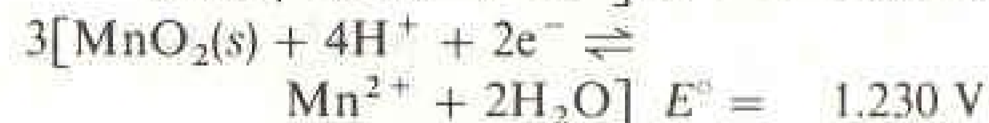


$Mg(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Cl^-$ $\quad E^\circ = 3.720$ V

$$K = 10^{2(3.720)/0.059\,16} = 6 \times 10^{125}$$

(d) $2[MnO_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons$

$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-]$ $\quad E^\circ = -1.692$ V

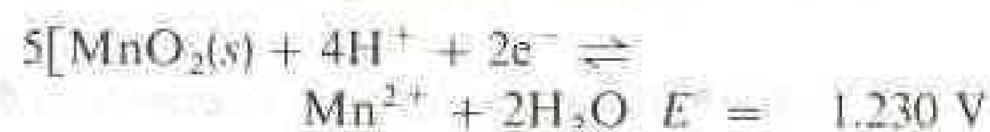
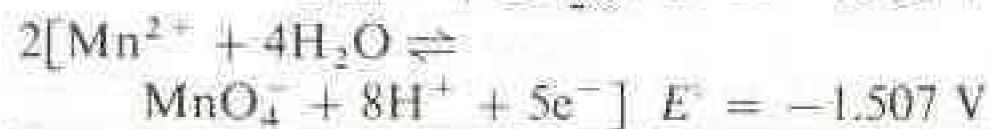


$3[MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O]$ $\quad E^\circ = 1.230$ V

$5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O$ $\quad E^\circ = -0.462$ V

$$K = 10^{6(-0.462)/0.059\,16} = 1 \times 10^{-47}$$

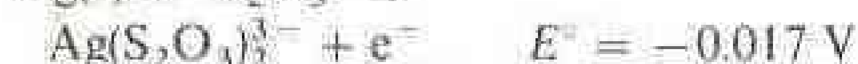
Otra forma de contestar el inciso (d) es:


$5[MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$
$\quad Mn^{2+} + 2H_2O$ $\quad E^\circ = \ \ 1.230$ V

$2[Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons$
$\quad MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-]$ $\quad E^\circ = -1.507$ V

$5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons$ $\quad E^\circ = -0.277$ V
$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O$

$$K = 10^{10(-0.277)/0.059} = 2 \times 10^{-47}$$

(e) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\quad E^\circ = \ \ 0.799$ V

$Ag(s) + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons$

$\quad Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^-$ $\quad E^\circ = -0.017$ V

$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons$ $\quad E^\circ = \ \ 0.782$ V
$\quad Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

$$K = 10^{0.782/0.059\,16} = 2 \times 10^{13}$$

(f) $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$ $\quad E^\circ = -0.518$ V

$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$ $\quad E^\circ = -0.185$ V

$CuI \rightleftharpoons Cu^+ + I^-$ $\quad E^\circ = -0.703$ V

$$K = 10^{-0.703/0.059\,16} = 1 \times 10^{-12}$$

14-C. (a) Ánodo: $Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ $\quad E^\circ = 0.44$ V.

Cátodo: $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ $\quad E^\circ = 1.078$ V

$$E = 1.51_8 - \frac{0.059\,16}{2} \log (0.010)(0.050)^2$$

$$= 1.65 \text{ V}$$

(b) Ánodo $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ = -0.339$ V

Cátodo: $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ $\quad E^\circ = -0.44$ V

$$E = -0.77_9 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{0.020}{0.050}$$

$$= -0.77 \text{ V}$$

(c) Ánodo: $2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons$ $\quad E^\circ = -0.268$ V

$\quad Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$
Cátodo: $Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ $\quad E^\circ = 1.360$ V

$$E = 1.092 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{(0.040)^2}{(0.060)^2}(0.50)$$

$$= 1.111 \text{ V}$$

14-D. (a) $E = -0.799 - 0.059\,16 \log \dfrac{[Ag^+]P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$

(b) $[Ag^+] = \dfrac{K_{sp}}{[I^-]} = 8.3 \times 10^{-17}/0.10$

$= 8.3 \times 10^{-16}$ M

$$E = -0.799 - 0.059\,16 \log \frac{(8.3 \times 10^{16})\sqrt{0.20}}{(0.10)}$$

$= 0.055$ V

(c) $\quad E^\circ = -E^\circ$ (para la Reacción 1)

$$E = E^\circ - 0.059\,16 \log \frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+][I^-]}$$

$0.055 = -E^\circ$ (para la Reacción 1) $- 0.059\,16$

$$\times \log \frac{\sqrt{0.20}}{(0.10)(0.10)}$$

E° (para la Reacción 1) $= -0.153$ V

14-E. Semicelda izquierda:

$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ = -0.339$ V

Semicelda derecha:

$2Ag(CN)_2^- + 2e^- \rightleftharpoons$

$\quad 2Ag(s) + 4CN^-$ $\quad E^\circ = -0.310$ V

$$E = -0.649 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[Cu^{2+}][CN^-]^4}{[Ag(CN)_2^-]^2}$$

A pH 8.21, $\dfrac{[CN^-]}{[HCN]} = \dfrac{K_a}{[H^+]} = 0.10 \Rightarrow$

$$[CN^-] = 0.10\,[HCN]$$

Pero como $[CN^-] + [HCN] = 0.10$ M, $[CN^-] = 0.009\,1$ M

$$E = -0.649 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{(0.030)(0.009\,1)^4}{(0.010)^2}$$

$$= -0.481 \text{ V}$$

14-F. (a) $PuO_2^+ + e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$

$PuO_2^{2+} \rightarrow PuO_2^+$ $\quad \Delta G = -1F\,(0.966)$

$PuO_2^+ \rightarrow Pu^{4+}$ $\quad \Delta G = -1F\,E^\circ$

$Pu^{4+} \rightarrow Pu^{3+}$ $\quad \Delta G = -1F\,(1.006)$

$PuO_2^{2+} \rightarrow Pu^{3+}$ $\quad \Delta G = -3F\,(1.021)$

$$-3F\,(1.021) = -1F\,(0.966) - 1F\,E^\circ$$
$$-1F\,(1.006) \Rightarrow E^\circ = 1.091 \text{ V}$$

(b) $2PuO_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2PuO_2^+$ $\quad E^\circ = \ \ 0.966$ V

$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ $\quad E^\circ = -1.229$ V

$2PuO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons$

$\quad 2PuO_2^+ + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+$ $\quad E^\circ = -0.263$ V

$$E = -0.263 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{[PuO_2^+]^2 P_{O_2}^{1/2}[H^+]^2}{[PuO_2^{2+}]^2}$$

(porque $[PuO_2^+] = [PuO_2^{2+}]$)

$$= -0.263 - \frac{0.059\,16}{2} \log \sqrt{0.20}\,(0.010)^2$$

$$= -0.134 \text{ V}$$

- El agua no se oxidará a pH 22.00. A pH 7.00, $E = +0.16$ V. El agua se oxidará.

14-G. Semirreacción izquierda:

$2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$ $\quad E^\circ = -0.268$ V

Semirreacción derecha:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \quad E^\circ = 0\ V$$

$$E = -0.268 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2[Cl^-]^2}$$

Se encuentra $[H^+]$ en la semicelda derecha considerando la química ácido-base de KHP, el anfolito de un ácido diprótico.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.050) + K_1K_w}{K_1 + 0.050}} = 6.5 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$E = -0.268 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{(6.5 \times 10^{-5})^2(0.10)^2}$$

$$= -0.575\ V$$

14-H. Semirreacción izquierda:

$$Hg(l) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = -0.852\ V$$

Semirreacción derecha:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^\circ = 0\ V$$

$$E = -0.852 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

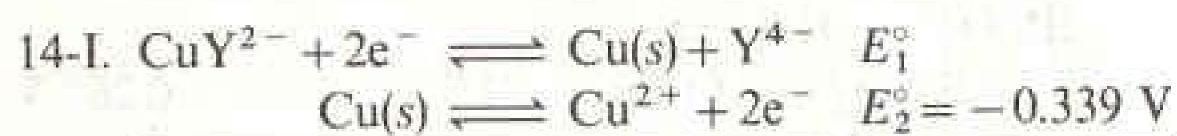
$$-0.321 = -0.852 - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[Hg^{2+}](1)}{(1)^2}$$

$$\Rightarrow [Hg^{2+}] = 1.1 \times 10^{-18}\ \text{M}$$

Puesto que $[Hg^{2+}]$ es tan pequeña, $[HgI_4^{2-}]$ = 0.001 0 M. Para producir esta cantidad de HgI_4^{2-}, la concentración de I^- debe haberse reducido de 0.010 M a 0.006 0 M, dado que un ion Hg^{2+} reacciona con cuatro iones I^-.

$$K = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}][I^-]^4} = \frac{(0.001\ 0)}{(1.1 \times 10^{-18})(0.006\ 0)^4}$$

$$= 7 \times 10^{23}$$



14-I. $CuY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Y^{4-} \quad E_1^\circ$

$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \quad E_2^\circ = -0.339\ V$

$CuY^{2-} \overset{1/K_f}{\rightleftharpoons} Cu^{2+} + Y^{4-} \quad E_3^\circ$

$$E_3^\circ = \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{1}{K_f} = -0.556\ V$$

$$E_1^\circ = E_3^\circ - E_2^\circ = -0.217\ V$$

14-J. Para comparar la glucosa y H_2 a pH = 0, es necesario conocer E° de cada uno. Para H_2, E° = 0 V. Para la glucosa, se halla E° a partir de $E^{\circ\prime}$:

$$\underset{\text{Ácido glucónico}}{HA} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Glucosa}}{G} + H_2O$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[G]}{[HA][H^+]^2}$$

Pero F_G = [G] y [HA] = $\frac{[H^+]F_{HA}}{[H^+] + K_a}$. Introduciendo estos valores en la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{F_G}{\left(\frac{[H^+]F_{HA}}{[H^+] + K_a}\right)[H^+]^2}$$

$$= \underbrace{E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{[H^+] + K_a}{[H^+]^3}}_{\text{Esto es } E^{\circ\prime} = -0.45\ V}$$

$$- \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{F_G}{F_{HA}}$$

$$-0.45\ V = E^\circ - \frac{0.059\ 16}{2} \log \frac{10^{-7.00} + 10^{-3.56}}{(10^{-7.00})^3}$$

$$\Rightarrow E^\circ = +0.066\ V \text{ para la glucosa.}$$

Puesto que E° es más negativo para H_2 que para la glucosa, H_2 es el reductor con mayor fuerza a pH 0.00.

14-K. (a) Cada H^+ debe proporcionar $\frac{1}{2}$(34.5 kJ) cuando pasa del exterior al interior.

$$\Delta G = -(\tfrac{1}{2})(34.5 \times 10^3\ J) = -RT \ln \frac{\mathscr{A}_{alta}}{\mathscr{A}_{baja}}$$

$$\frac{\mathscr{A}_{alta}}{\mathscr{A}_{baja}} = 1.05 \times 10^3$$

$$\Rightarrow \Delta pH = \log (1.05 \times 10^3)$$
$$= 3.02 \text{ unidades de pH}$$

(b) $\Delta G = -nFE$ (donde n = carga de H^+ = 1)

$$-(\tfrac{1}{2})(34.5 \times 10^3\ J) = -1FE \Rightarrow E = 0.179\ V$$

(c) Si ΔpH = 1.00, $\mathscr{A}_{alta}/\mathscr{A}_{baja}$ = 10.

$$\Delta G(pH) = -RT \ln 10 = -5.7 \times 10^3\ J$$

$$\Delta G(\text{eléctrica}) = [\tfrac{1}{2}(34.5) - 5.7]\ kJ = 11.5\ kJ$$

$$E = \frac{\Delta G(\text{eléctrica})}{F} = 0.120\ V$$

Capítulo 15

15-A. En el electrodo de plata, la reacción (expresada como una reducción) es $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$, y el potencial de celda se expresa como

$$E = E_+ - E_-$$

$$= (+0.200) - \left(0.799 - 0.059\ 16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

$$= -0.599 - 0.059\ 16 \log [Ag^+]$$

Reacciones de titulación:

$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr(s) \qquad (K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13})$

$Br^- + Tl^+ \rightarrow TlBr(s) \qquad (K_{ps} = 3.6 \times 10^{-6}$

Los dos puntos de equivalencia se localizan en 25.0 mL y 50.0 mL. Entre 0 y 25 mL, la solución contiene Ag^+ sin reaccionar.

$$1.0 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{24.0}{25.0}\right)\underbrace{(0.050\,0)}_{\substack{\text{Concentración inicial}\\ \text{de } Ag^+}}\left(\frac{100.0}{101.0}\right)$$

$$= 0.047\,5 \text{ M} \Rightarrow E = -0.521 \text{ V}$$

$$15.0 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{10.0}{25.0}\right)(0.050\,0)\left(\frac{100.0}{115.0}\right)$$

$$= 0.017\,4 \text{ M} \Rightarrow E = -0.495 \text{ V}$$

$$24.0 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{1.0}{25.0}\right)(0.050\,0)\left(\frac{100.0}{124.0}\right)$$

$$= 0.001\,61 \text{ M} \Rightarrow E = -0.434 \text{ V}$$

$$24.9 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{0.10}{25.0}\right)(0.050\,0)\left(\frac{100.0}{124.9}\right)$$

$$= 1.60 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow E = -0.374 \text{ V}$$

Entre 25 y 50 mL, todo el AgBr ha precipitado y el TlBr está en vías de hacerlo. En esta región se tiene algo de Tl^+ sin reaccionar en la solución.

25.2 mL:

$$[Tl^+] = \left(\frac{24.8}{25.0}\right)(0.050\,0)\left(\frac{100.0}{125.2}\right) = 3.96 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Br^-] = K_{ps} \text{ (para TlBr)}/[Tl^+] = 9.0_9 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps} \text{ (para AgBr)}/[Br^-] = 5.5 \times 10^{-9} \text{M}$$

$$E = -0.599 - 0.059\,16 \log [Ag^+] = -0.110 \text{ V}$$

$$35.0 \text{ mL: } [Tl^+] = \left(\frac{15.0}{25.0}\right)(0.050\,0)\left(\frac{100.0}{135.0}\right)$$

$$= 0.022\,2 \text{ M} \Rightarrow$$

$$[Br^-] = 1.62 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow$$

$$[Ag^+] = 3.08 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow E = -0.095 \text{ V}$$

50.0 mL es el segundo punto de equivalencia, en el cual $[Tl^+] = [Br^-]$.

50.0 mL:

$$[Tl^+][Br^-] = K_{ps} \text{ (para TlBr)} \rightarrow [Tl^+] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$= 1.90 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow$$

$$[Br^-] = 1.90 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow$$

$$[Ag^+] = 2.64 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow E = -0.032 \text{ V}$$

A 60.0 mL, hay un exceso de Br^- en la solución.

60.0 mL:

$$[Br^-] = \left(\frac{10.0}{160.0}\right)(0.200) = 0.012\,5 \text{ M} \Rightarrow$$

$$[Ag^+] = 4.00 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow E = +0.016 \text{ V}$$

15-B. El potencial de celda está dado por la ecuación C, donde K_f es la constante de formación para $Hg(EDTA)^{2-}$ $(= 5.0 \times 10)^{21}$. Para hallar el potencial debe calcularse $[HgY^{2-}]$ y $[Y^{4-}]$ en cada punto. La concentración de HgY^{2-} es 1.0×10^{-4} M cuando $V = 0$, y después sólo es afectada por la dilución, puesto que $K_f(HgY^{2-}) \gg K_f(MgY^{2-})$. La concentración de Y^{4-} se encuentra a partir del equilibrio de Mg-EDTA en cualquier punto excepto el primero. Para $V = 0$ mL, el equilibrio Hg-EDTA determina $[Y^{4-}]$.

0 mL:

$$\frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f \text{ (para } HgY^{4-})$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-4} - x}{(x)(x)} = 1.8 \times 10^{21} \Rightarrow x = [EDTA]$$

$$= 2.36 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$$

$$= 8.49 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Mediante la ecuación C, puede expresarse

$$E = 0.852 - 0.241 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{5.0 \times 10^{21}}{1.0 \times 10^{-4}} - \frac{0.059\,16}{2} \log (8.49 \times 10^{-14})$$

$$= 0.237 \text{ V}$$

10.0 mL: Como $V_e = 25.0$ mL, 10/25 del Mg^{2+} están en la forma MgY^{2-}, y el resto en la forma Mg^{2+}.

$$[Y^{4-}] = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]} \Big/ K_f \text{ (para } MgY^{2-})$$

$$= \left(\frac{10}{15}\right) \Big/ 6.2 \times 10^8 = 1.08 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[HgY^{2-}] = \underbrace{\left(\frac{50.0}{60.0}\right)}_{\substack{\text{Factor de}\\ \text{dilución}}} (1.0 \times 10^{-4}) = 8.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$E = 0.852 - 0.241 - \frac{0.059\,16}{2} \log \frac{5.0 \times 10^{21}}{8.33 \times 10^{-5}} - \frac{0.059\,16}{2} \log (1.08 \times 10^{-9}) = 0.114 \text{ V}$$

20.0 mL:

$$[Y^{4-}] = \left(\frac{20}{5}\right) \Big/ 6.2 \times 10^8 = 6.45 \times 10^{-9}\ \text{M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50.0}{70.0}\right)(1.0 \times 10^{-4}) = 7.14 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\Rightarrow E = 0.089\ \text{V}$$

24.9 mL: $$[Y^{4-}] = \left(\frac{24.9}{0.1}\right) \Big/ 6.2 \times 10^8 = 4.02 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50.0}{74.9}\right)(1.0 \times 10^{-4}) = 6.68 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\Rightarrow E = 0.035\ \text{V}$$

25.0 mL: Este es el punto de equivalencia, donde $[Mg^{2+}] = [EDTA]$.

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}}\ K_f\ (\text{para } MgY^{2-})$$

$$\frac{\left(\frac{50.0}{75.0}\right)(0.010\,0) - x}{x^2} = 2.22 \times 10^8$$

$$\Rightarrow x = 5.48 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}(5.48 \times 10^{-6}) = 1.97 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50.0}{75.0}\right)(1.0 \times 10^{-4}) = 6.67 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\Rightarrow E = 0.014\ \text{V}$$

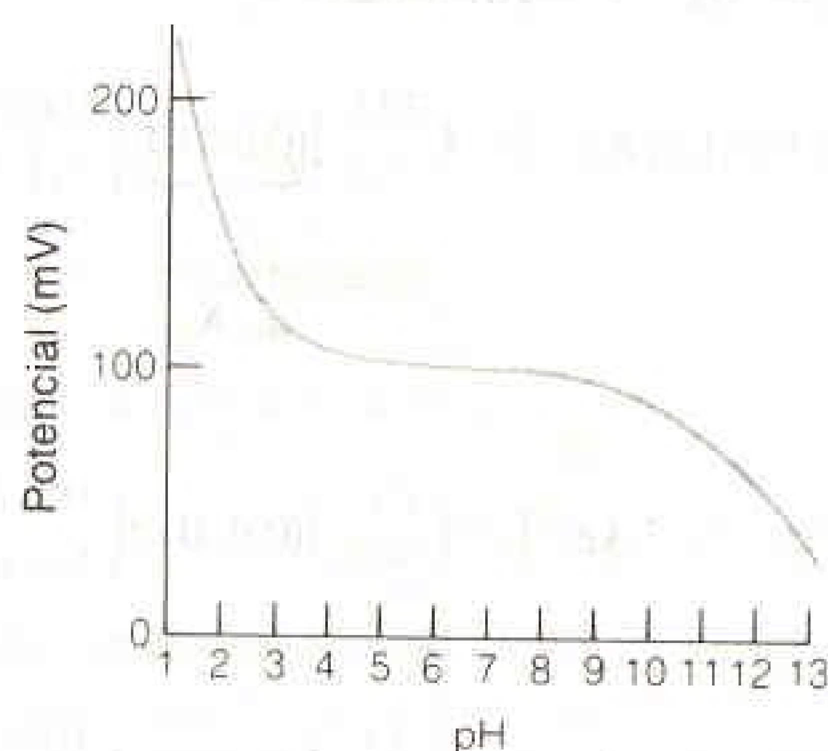
26.0 mL: Ahora hay un exceso de EDTA en la solución:

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA] = (0.36)\left[\left(\frac{1.0}{76.0}\right)(0.020\,0)\right] = 9.47 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50.0}{76.0}\right)(1.0 \times 10^{-4}) = 6.58 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\Rightarrow E = -0.036\ \text{V}$$

15-C. Para valores de pH intermedios, el potencial del electrodo permanecerá constante en 100 mV. Cuando $[OH^-] \approx [F^-]/10 = 10^{-6}$ M (pH = 8), el electrodo empezará a responder a los iones OH^- y su potencial disminuirá (esto es, el potencial del electrodo cambiará en el mismo sentido que si se agregara F^-). Cerca de pH 3.17 (= pK_a para HF), el F^- reacciona con H^+ y la concentración de F^- libre disminuye. Cuando pH = 1.17, $[F^-] \approx 1\%$ de 10^{-5} M = 10^{-7} M, y $E \approx 100 + 2(59) = 218$ mV. Enseguida se presenta un esquema cualitativo de este comportamiento. Para pH alto, la pendiente es menor de 59 mV/unidad de pH, debido a que la respuesta del electrodo al OH^- es menor que para F^-.



15-D. (a) Para Na^+ 1.00 mM a pH 8.00, puede expresarse

$$E = \text{constante} + 0.059\,16 \log([Na^+] + 36[H^+])$$

$$-0.038 = \text{constante} + 0.059\,16 \times \log[(1.00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})]$$

$$\Rightarrow \text{constante} = +0.139\ \text{V}$$

Para Na^+ 5.00 mM a pH 8.00, se tiene

(b) Para Na^+ 1.00 mM a pH 3.87:

$$E = +0.139 + 0.059\,16 \times \log[(1.00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-3.87})] = 0.007\ \text{V}$$

15-E. La gráfica de E (mV) en función de log $[NH_3(M)]$ es una recta con ecuación $E = 563.4 + 59.05 \times \log[NH_3]$. Para $E = 339.3$ mV, $[NH_3] = 1.60 \times 10^{-4}$ M. La muestra analizada contiene (100 mL)(1.60×10^{-4} M) = 0.016 0 mmol de nitrógeno. Sin embargo, esta muestra representa sólo 2.00% (20.0 mL/1.00 L) de la muestra de alimento. Así, el alimento contiene 0.016/0.020 0 = 0.800 mmol de nitrógeno = 11.2 mg de N = 3.59% de nitrógeno.

15-F. (a) Para la solución inicial, puede escribirse

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2(7.1 \times 10^{19})} = \frac{(1.00 \times 10^{-5})}{(8.0 \times 10^{-6})^2(7.1 \times 10^{19})} = 2.2 \times 10^{-15}\ \text{M}$$

$$E = \text{constante} + 0.059\,16 \times \log(2.2 \times 10^{-15}) = 206.3 \text{ mV}$$
$$\Rightarrow \text{constante} = 1.073\,4 \text{ V}$$

Después de la adición de CN^-, puede decirse que

$$[Ag^+] = \frac{(1.00 \times 10^{-5})}{(12.0 \times 10^{-6})^2(7.1 \times 10^{19})} = 9.8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$E = 1.073\,4 + 0.059\,16 \log(9.8 \times 10^{-16}) = 185.4 \text{ mV}$$

(b) Sea x el número de moles de CN^- en 50.0 mL de la solución problema. Después de la adición de patrón, el problema contiene

$$x + (1.00 \times 10^{-3} \text{ L})(2.50 \times 10^{-4} \text{ M}) = (x + 2.50 \times 10^{-7}) \text{ mol } CN^-$$
$$\Rightarrow [CN^-] = \frac{x + 2.50 \times 10^{-7} \text{ mol}}{0.051\,0 \text{ L}}$$

$$[Ag^+]_2 = \frac{(1.00 \times 10^{-5})}{\left(\dfrac{x + 2.50 \times 10^{-7}}{0.051\,0}\right)^2(7.1 \times 10^{19})}$$

Antes de la adición, se tiene

$$E = \text{constante} + 0.059\,16 \log [Ag^+]$$
$$0.134\,8 = \text{constante} + 0.059\,16 \log [Ag^+]_1$$

Después de la adición, puede expresarse

$$0.118\,6 = \text{constante} + 0.059\,16 \log [Ag^+]_2$$

Al sustraer la segunda ecuación de la primera se tiene

$$0.134\,8 - 0.118\,6 = 0.059\,16 \log \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2}$$
$$\Rightarrow \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} = 1.879$$

Pero también puede escribirse

$$1.879 = \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} = \frac{\dfrac{1.00 \times 10^{-5}}{\left(\dfrac{x}{0.050\,0}\right)^2(7.1 \times 10^{19})}}{\dfrac{(1.00 \times 10^{-5})(50.0/51.0)}{\left(\dfrac{x + 2.50 \times 10^{-7}}{0.051\,0}\right)^2(7.1 \times 10^{19})}}$$
$$\Rightarrow x = 6.50 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$[CN^-] = 6.50 \times 10^{-7} \text{ mol}/0.050\,0 \text{ L} = 1.30 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Capítulo 16

16-A. Reacción de titulación: $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow$

$6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\qquad V_e = 10.00$ mL

Cálculos representativos:

0.100 mL:

$$E_+ = 0.771 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$
$$= 0.771 - 0.059\,16 \log \frac{9.90}{0.100}$$
$$= 0.653 \text{ V} \Rightarrow E = 0.456 \text{ V}$$

10.0 mL:

$$E_+ = +0.771 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$
$$6E_+ = 6(1.36) - (6)\frac{0.059\,16}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$
$$7E_+ = 8.93 - 0.059\,16 \log \frac{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

En el punto de equivalencia, $[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$ y $[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$. Sustituyendo estos valores, se tiene

$$7E_+ = 8.93 - 0.059\,16 \times \log \frac{6[Cr_2O_7^{2-}][Cr^{3+}]^2}{3[Cr^{3+}][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

En el punto de equivalencia, todo el $Cr_2O_7^{2-}$ se ha convertido en Cr^{3+}. Por lo tanto,

$$[Cr^{3+}] = 2(0.020\,0)\left(\frac{10.00}{130.00}\right) = 0.003\,08 \text{ M}$$

Utilizando este valor en el término logarítmico se obtiene

$$7E_+ = 8.93 - 0.059\,16 \log \frac{2(0.003\,08)}{(0.10)^{14}}$$
$$E_+ = 1.18 \text{ V} \Rightarrow E = 0.98 \text{ V}$$

10.10 mL:

$$E_+ = 1.36 - \frac{0.059\,16}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

$$[Cr^{3+}] = 2(0.020\,0)\left(\frac{10.00}{130.10}\right) = 0.003\,07 \text{ M}$$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = (0.020\,0)\left(\frac{0.10}{130.10}\right) = 1.54 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$E_+ = 1.36 - \frac{0.059\,16}{6} \times \log \frac{(0.003\,07)^2}{(1.54 \times 10^{-5})(0.10)^{14}} = 1.22 \text{ V}$$

Los resultados finales son

mL	E(V)	mL	E(V)
0.100	0.456	9.90	0.692
2.00	0.538	10.00	0.98
4.00	0.564	10.10	1.03
6.00	0.584	11.00	1.04
8.00	0.610	12.00	1.04
9.00	0.630		

16-B. Reacciones de titulación:

$$V^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow V^{3+} + Ce^{3+}$$

$$V^{3+} + Ce^{4+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + Ce^{3+} + 2H^+$$

$$VO^{2+} + Ce^{4+} + H_2O \rightarrow VO_2^+ + Ce^{3+} + 2H^+$$

5.0 mL:

$$E_+ = -0.255 - 0.059\,16 \log \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]}$$

$$\Rightarrow E = -0.496 \text{ V}$$

15.0 mL:

$$E_+ = 0.337 - 0.059\,16 \log \frac{[V^{3+}]}{[VO^{2+}](1.00)^2}$$

$$\Rightarrow E = 0.096 \text{ V}$$

25.0 mL:

$$E_+ = 1.001 - 0.059\,16 \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+](1.00)^2}$$

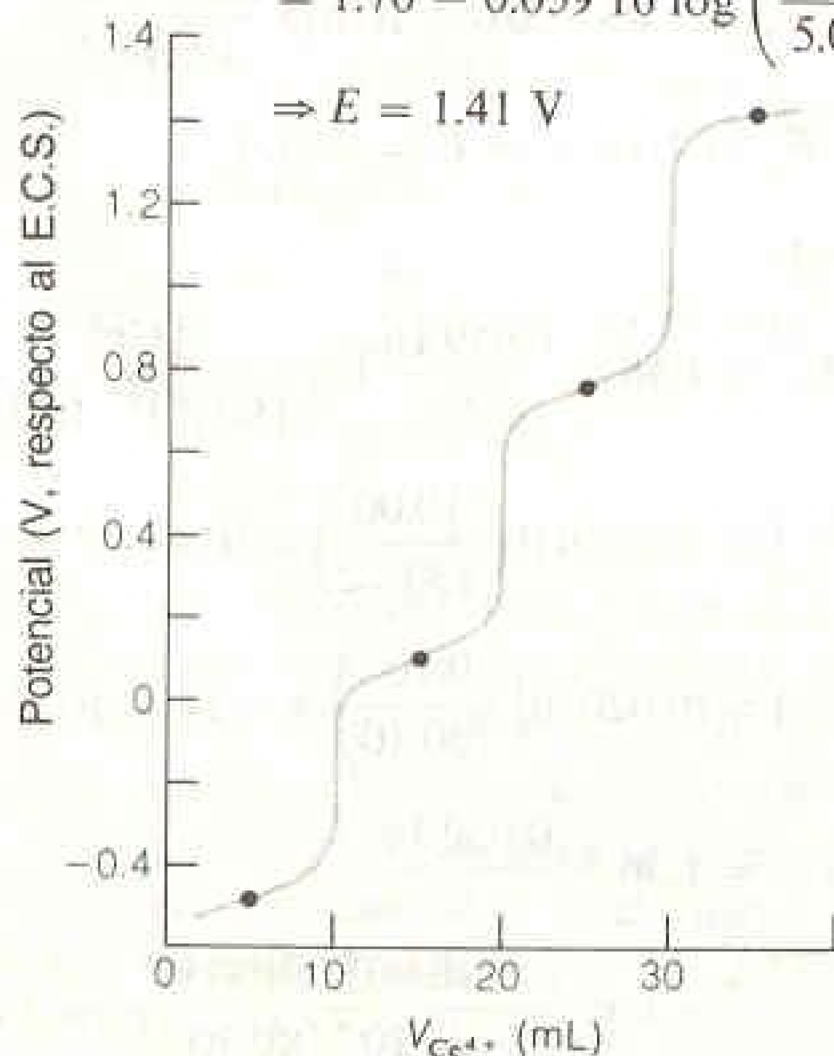
$$\Rightarrow E = 0.760 \text{ V}$$

35.0 mL:

$$E_+ = 1.70 - 0.059\,16 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$= 1.70 - 0.059\,16 \log \left(\frac{30.0}{5.0}\right)$$

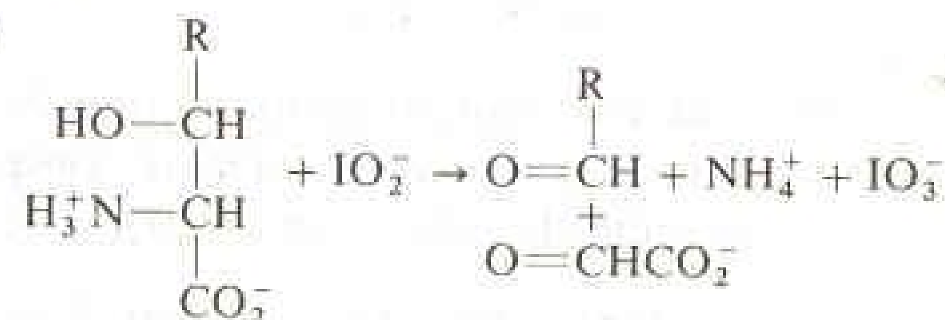
$$\Rightarrow E = 1.41 \text{ V}$$



16-C. (a) El segundo punto final se encuentra a la mitad de la distancia entre 0.096 y 0.760 = 0.43 V respecto al E.C.S. (= 0.67 V respecto al E.N.H.). En este punto final, la difenilamina cambiaría de incoloro a violeta.

(b) El tercer punto final está aproximadamente a medio camino entre 1.41 y 0.759 = 1.08 V respecto al E.C.S. (= 1.32 V respecto al E.N.H.). En este punto final, el tris(2-2'-bipiridina)-rutenio cambiaría de amarillo a azul pálido.

16-D. (a)



(Para la serina, R = H, y para la treonina, R = CH_3.) Un mol de IO_4^- consume un mol de serina o un mol de treonina.

(b)

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

823 μL de $S_2O_3^{2-}$ 0.098 8 M = 81.3$_1$ μmol de $S_2O_3^{2-}$ = 40.6$_6$ μmol de I_3^-. Sin embargo, un mol de IO_4^- que no ha reaccionado produce un mol de I_3^- en la Reacción 16-72. Por lo tanto, 40.6$_6$ μmol de IO_4^- permanecieron después de la oxidación de los aminoácidos con peryodato. La cantidad de IO_4^- inicial era 2.000 mL de IO_4^- 0.048 7 M = 97.4$_0$ μmol. La diferencia (97.40 − 40.66 = 56.74) es el número de micromoles de serina + treonina contenidos en 128.6 mg de proteína. Sin embargo, con P.M. = 58 600, 128.6 mg de proteína = 2.195 μmol. (Serina + treonina)/proteína = 56.74 μmol/2.195 μmol = 25.85 ≈ 26 residuos/molécula.

(c) 40.66 μmol de I_3^- reaccionarán con 40.66 μmol de H_3AsO_3 (Reacción 16-64), los cuales provienen de ¼(40.66) = 10.16 μmol de As_4O_6 = 4.02 mg.

Capítulo 17

17-A. La reacción anódica es $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

$$5.0 \text{ g Zn} = 7.65 \times 10^{-2} \text{ mol Zn}$$

$$= 1.52 \times 10^{-1} \text{ mol e}^-$$

$$(0.152 \text{ mol e}^-)(96\,485 \text{ C/mol}) = 1.48 \times 10^4 \text{ C}$$

La corriente que fluye por el circuito es $I = E/R = 1.02 \text{ V}/2.8\,\Omega = 0.364 \text{ A} = 0.364 \text{ C/s}$.

$$1.48 \times 10^4 \text{ C}/(0.364 \text{ C/s}) = 4.06 \times 10^4 \text{s} = 11.3 \text{ h}$$

17-B. Ánodo:

$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ = -1.229$ V

Cátodo:

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^\circ = 0.00$ V

$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + H_2(g) \qquad E^\circ = -1.229$ V

$$E_{eq} = -1.229 - \frac{0.059\,16}{2}\log P_{O_2}^{1/2}P_{H_2}$$

$$= -1.229 \text{ V}$$

$$E_{aplicado} = E_{eq} - IR - \text{sobrepotencial}$$

$$= -1.229 - (0.100 \text{ A})(2.00\ \Omega)$$

$$\underbrace{-\,0.85 \text{ V}}_{\substack{\text{Sobrepotencial}\\ \text{anódico}}} - \underbrace{0.068 \text{ V}}_{\substack{\text{Sobrepotencial}\\ \text{catódico}}} = -2.35 \text{ V}$$

De la Tabla 17-1

Para electrodos de Au, $E_{aplicado} = -2.78$ V.

17-C. (a) Para electrolizar SbO^+ 0.010 M se requiere un potencial de

E(cátodo)

$$= 0.208 - \frac{0.059\,16}{3}\log\frac{1}{[SbO^+][H^+]^2}$$

$$= 0.208 - \frac{0.059\,16}{3}\log\frac{1}{(0.010)(1.0)^2}$$

$$= 0.169 \text{ V}$$

La concentración de Cu^{2+} que se encontraría en el equilibrio con Cu(*s*) a este potencial se calcula como sigue:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^\circ = 0.339$$

$$E(\text{cátodo}) = 0.339 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$0.169 = 0.339 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 1.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Porcentaje de Cu^{2+} no reducido

$$= \frac{1.8 \times 10^{-6}}{0.10} \times 100 = 1.8 \times 10^{-3}\%$$

Porcentaje de Cu^{2+} reducido = 99.998%

(b) En la parte (a), E(cátodo, respecto al E.N.H.) = 0.169 V.

E(cátodo, respecto a Ag|AgCl)

$$= E(\text{respecto al E.N.H.}) - E(\text{Ag|AgCl})$$

$$= 0.169 - 0.197 = -0.028 \text{ V}$$

17-D. (a) $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) \qquad E^\circ = -0.282$ V

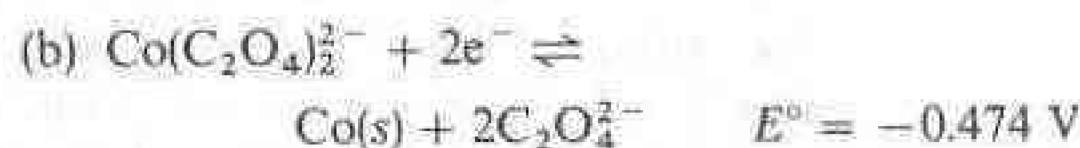
E(cátodo, respecto al E.N.H.)

$$= -0.282 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{1}{[Co^{2+}]}$$

Sustituyendo $[Co^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6}$ M se obtiene $E = -0.459$ V, y

E(cátodo, respecto al E.C.S.)

$$= -0.459 - \underbrace{0.241}_{E(\text{E.C.S.})} = -0.700 \text{ V}$$



(b) $Co(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons$
$Co(s) + 2C_2O_4^{2-} \qquad E^\circ = -0.474$ V

E(cátodo, respecto al E.C.S.)

$$= -0.474 - \frac{0.059\,16}{2} \times \log\frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{[Co(C_2O_4)_2^{2-}]} - 0.241$$

Sustituyendo $[C_2O_4^{2-}] = 0.10$ M y $[Co(C_2O_4)_2^{2-}] = 1.0 \times 10^{-6}$ M se tiene $E = -0.833$ V.

(c) La reducción puede verse como la reacción $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$, para la cual $E^\circ = -0.282$ V. Pero $[Co^{2+}]$ es la pequeña cantidad en equilibrio con EDTA 0.10 M y $Co(EDTA)^{2-}$ 1.0×10^{-6} M. En la Tabla 13-2 se halla que la constante de formación de $Co(EDTA)^{2-}$ es $10^{16.31} = 2.0 \times 10^{16}$.

$$K_f = \frac{[Co(EDTA)^{2-}]}{[Co^{2+}][EDTA^{4-}]} = \frac{[Co(EDTA)^{2-}]}{[Co^{2+}]\alpha_{Y4-}F}$$

donde F es la concentración formal del EDTA (= 0.10 M) y $\alpha_{Y4-} = 5.0 \times 10^{-4}$ a pH 7.00 (Tabla 13-1). Sustituyendo $[Co(EDTA)^{2-}] = 1.0 \times 10^{-16}$ M y despejando $[Co^{2}]$ se obtiene $[Co^{2+}] = 1.0 \times 10^{-18}$ M.

$$= -0.282 - \frac{0.059\,16}{2}\log\frac{1}{1.0 \times 10^{-18}} - 0.241 = -1.055 \text{ V}$$

17-E. (a) 75.00 mL de KSCN 0.023 80 M = 1.785 mmol de SCN^-, que proporcionan 1.785 mmol de AgSCN, los cuales contienen 0.103 7 g de SCN. Masa final = 12.463 8 + 0.103 7 = 12.567 5 g.

(b) La concentración de Ag^+ en equilibrio con Br^- 0.10 M es $[Ag^+] = K_{ps}/[Br^-] = (5.0 \times 10^{-13})/(0.10) = 5.0 \times 10^{-12}$ M. Expresando ambas reacciones de celda como reducciones:

Ánodo: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$

$E^\circ = 0.799$ V

Cátodo: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$

$$E(\text{E.C.S.}) = 0.241\ \text{V}$$

puede decirse que

$$E_{eq} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$
$$= 0.241 - \left(0.799 - 0.059\,16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

Sustituyendo $[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-12}$ M se tiene $E_{eq} = 0.111$ V.

(c) Si se retira 99.99% de KI 0.10 M, quedará $[I^-] = 1.0 \times 10^{-5}$ M. La concentración de Ag^+ en equilibrio con esta cantidad de I^- es $[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = 8.3 \times 10^{-17}/1.0 \times 10^{-5} = 8.3 \times 10^{-12}$ M. En la parte (b) se encontró que sólo se requiere Ag^+ 5.0×10^{-12} M para precipitar Br^- 0.10 M. Por lo tanto, la separación no es posible.

17-F. 1.00 ppt corresponde a 30.0/1 000 = 0.030 mL de O_2/min = 5.00×10^{-4} mL de O_2/s. En este volumen, la cantidad de oxígeno (en moles) es

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00\ \text{atm})(5.00 \times 10^{-7}\ \text{L})}{(0.082\,06\ \text{L atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(293\ \text{K})}$$
$$= 2.080 \times 10^{-8}\ \text{mol}$$

Por cada mol de O_2 circulan cuatro moles de e^- en el circuito, por lo que $e^- = 8.320 \times 10^{-8}$ mol/s = 8.03×10^{-3} C/s = 8.03 mA. En cambio, un contenido de oxígeno de 1.00 ppm generaría una corriente de 8.03 μA.

17-G. El Zn^{2+} reacciona primero con el PDTA liberado por la reducción de $Hg(PDTA)^{2+}$ en el tramo BC. A continuación, una cantidad extra de Zn^{2+} sigue liberando Hg^{2+} del $Hg(PDTA)^{2+}$. Esta cantidad extra de Hg^{2+} se reduce en el tramo DE. La cantidad total de Hg^{2+}, equivalente a la de Zn^{2+} agregado, es igual a la mitad de la carga (en coulombs) medida en los tramos BC y DE (puesto que $2e^-$ reaccionan con 1 Hg^{2+}). Carga = 3.89 + 14.47 = 18.36 C. Moles de Hg^{2+} reducidos = 0.5(18.36C)/(96 485 C/mol) = 9.514 × 10^{-5} mol. $[Zn^{2+}]$ = 9.514 × 10^{-5} mol/2.00 × 10^{-3} L = 0.047 57 M.

Capítulo 18

18-A. La curva patrón es aproximadamente lineal, con pendiente = 0.004 19 μA/ppb y ordenada al origen = 0.019 8. Cuando a 5.00 mL se agregan 54.0 μL de solución de 10.0 ppm, la concentración de Ni(II) es

$$\left(\frac{0.054\,0\ \text{mL}}{5.054\,0\ \text{mL}}\right)(10.0\ \text{ppm}) = 0.107\ \text{ppm}$$
$$= 107\ \text{ppb}$$

La corriente esperada es

$$I = m[\text{Ni(II)}] + b$$
$$= (0.004\,19)(107) + 0.019\,8 = 0.468\ \mu\text{A}$$

Una inspección cuidadosa de la curva patrón revela que se obtiene un mejor ajuste si sólo se calculan la pendiente y la ordenada al origen de los siete primeros puntos. En este experimento, la curva parece tender hacia la horizontal para las concentraciones más elevadas.

18-B. (a) $[Cd^{2+}]$ en el problema $= \left(\frac{10.00}{50.00}\right)(3.23 \times 10^{-4}\ \text{M}) = 6.46 \times 10^{-5}$ M

$$\frac{(\text{Señal de } Cd^{2+}/\text{señal de } Pb^{2+}) \text{ en el patrón}}{(\text{Señal de } Cd^{2+}/\text{señal de } Pb^{2+}) \text{ en el problema}}$$
$$= \frac{([Cd^{2+}]/[Pb^{2+}]) \text{ en el patrón}}{([Cd^{2+}]/[Pb^{2+}]) \text{ en el problema}}$$
$$\frac{1.64/1.58}{2.00/3.00} = \frac{3.23/4.18}{6.46 \times 10^{-5}/x}$$
$$\Rightarrow x = 1.30 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

En la solución problema diluida, la concentración de Pb^{2+} es 1.30×10^{-4} M. En la muestra no diluida, la concentración es

$$\left(\frac{50.00}{25.00}\right)(1.30 \times 10^{-4}) = 2.60 \times 10^{-4}\ \text{M}.$$

(b)
$$\frac{(1.64 \pm 0.03)/(1.58 \pm 0.03)}{(2.00 \pm 0.03)/(3.00 \pm 0.03)}$$
$$= \frac{(3.23 \pm 0.01)/(4.18 \pm 0.01)}{\left[\frac{(10.00 \pm 0.05)}{(50.00 \pm 0.05)}(3.23 \pm 0.01) \times 10^{-4}\right]\Big/ x}$$
$$\Rightarrow x = 1.30_2(\pm 3._{28}\%) \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$[Pb^{2+}]$$
$$= \left(\frac{50.00 \pm 0.05}{25.00 \pm 0.05}\right)(1.30_2 \pm 3._{28}\%) \times 10^{-4}\ \text{M}$$
$$= 2.60(\pm 3._{29}\%) \times 10^{-4}\ \text{M}$$
$$= 2.60(\pm 0.09) \times 10^{-4}\ \text{M}$$

18-C. Altura de onda con la muestra (mm) = 26.8 − 2.4 = 24.4

Muestra + 1 ppm Cu = 42.2 − 5.6 = 36.6

Muestra + 2 ppm Cu = 57.8 − 8.7 = 49.1

La respuesta promedio al Cu agregado es

$$\frac{(36.6 - 24.4) + (49.1 - 24.4)}{3} = 12.3\ \frac{\text{mm}}{\text{ppm Cu}}$$

La muestra inicial contenía

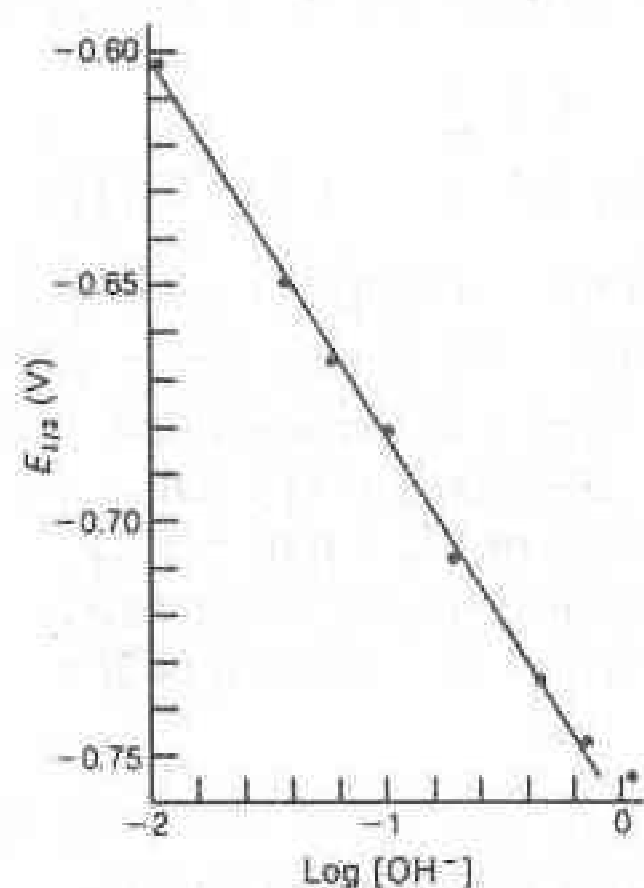
$$\frac{24.4}{12.03} = 1.98\ \text{ppm Cu}$$

18-D. Se presenta la gráfica de $E_{1/2}$ en función de log $[OH^-]$. Todos los puntos excepto los dos inferiores pertenecen a una recta cuya ecuación es

$$E_{1/2} = -0.080\,6 \log[OH^-] - 0.763$$

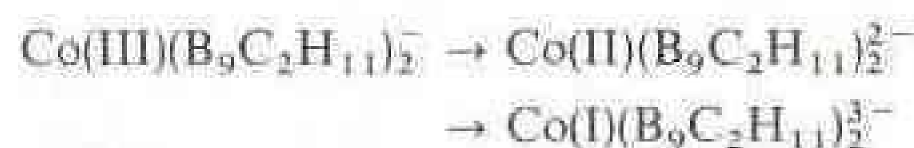
Conforme a la ecuación 18-21, la pendiente de la gráfica es $-0.059\,16\ p/n$. Suponiendo que $n = 2$, se calcula p como sigue:

$$p = \frac{(n)(\text{pendiente})}{-0.059\,16} = 2.72 \approx 3$$



La ordenada al origen de la ecuación 18-21 está dada por

$$\text{Ordenada al origen} = E_{1/2}\ (\text{para } Pb^{2+} \text{ libre}) - \frac{0.059\,16}{n} \log \beta_3$$



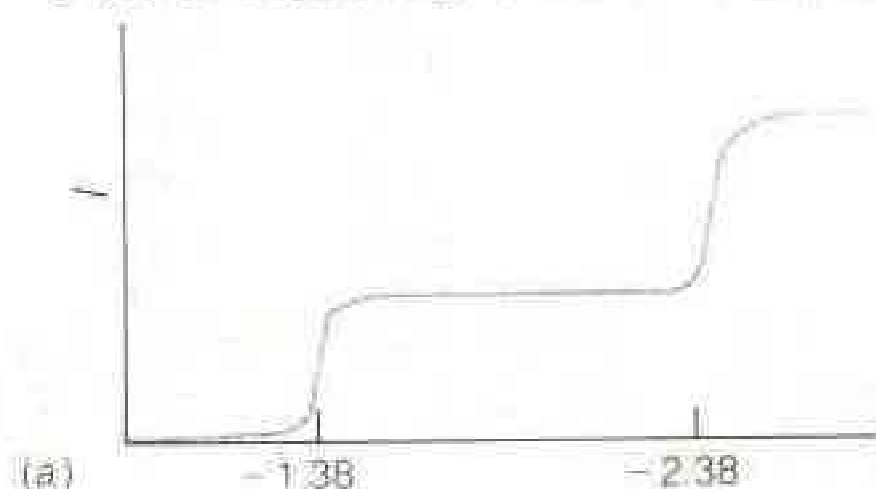
$$-0.763 = -0.41 - \frac{0.059\,16}{2} \log \beta_3$$

$$\Rightarrow \beta_3 = 9 \times 10^{11}$$

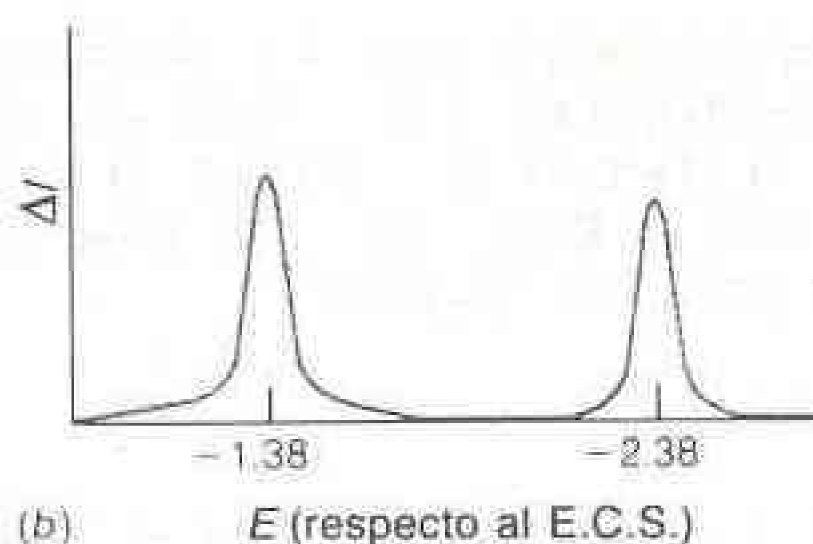
18-E. Se observan dos reducciones consecutivas. Del valor de $E_{pa} - E_{pc}$, se encuentra que en cada reducción interviene un electrón (se utiliza la ecuación 18-22). Una posible secuencia de reacciones es

$$Co(III)(B_9C_2H_{11})_2^- \rightarrow Co(II)(B_9C_2H_{11})_2^{2-}$$
$$\rightarrow Co(I)(B_9C_2H_{11})_2^{3-}$$

La igualdad de las alturas de los picos anódico y catódico sugiere que las reacciones son reversibles. Los polarogramas esperados se presentan esquemáticamente; (a) es el polarograma ordinario y (b) es el polarograma diferencial de pulsos.



(a)



(b)

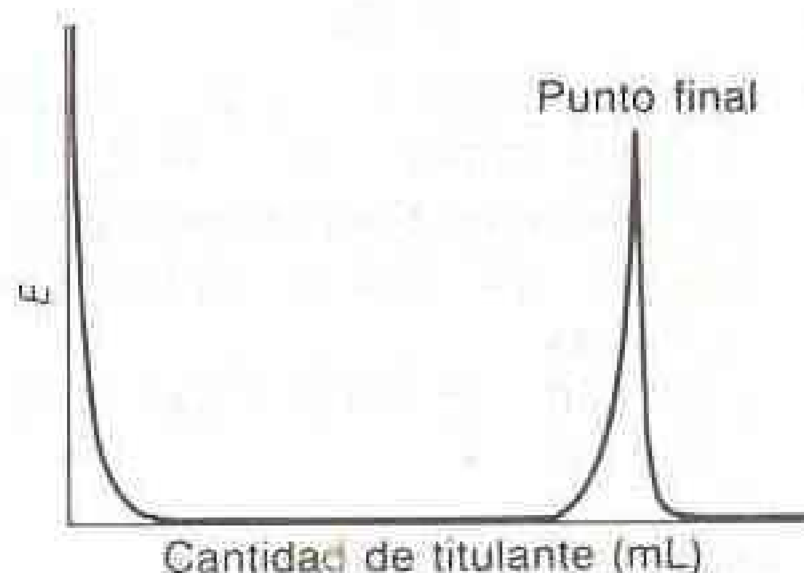
18-F. En la curva (a), la corriente decrece antes del punto final debido a que el Pb^{2+} se reduce a Pb(Hg) en −0.8 V. Después del punto final, el exceso de $Cr_2O_7^{2-}$ puede reducirse y la corriente se eleva de nuevo. Antes del punto de equivalencia, la curva (b) se encuentra cerca de cero debido a que el Pb^{2+} no se reduce en 0 V (respecto al E.C.S.). Después del punto final, el exceso de $Cr_2O_7^{2-}$ se reduce, aun a 0 V (respecto al E.C.S.).

18-G. Inicialmente no hay pares redox susceptibles de transportar corriente, por lo que la diferencia de potencial debe ser alta. A medida que se agrega Ce(IV), el Fe(II) se convierte en Fe(III), cuya mezcla permite el paso de corriente mediante las reacciones.

Ánodo: Fe(II) ⇌ Fe(III) + e

Cátodo: Fe(III) + e ⇌ Fe(II)

Por lo tanto, la diferencia de potencial debe disminuir. En el punto de equivalencia, todo el Fe(II) y el Ce(IV) se han consumido, por lo que la diferencia de potencial se hace muy grande. Después del punto de equivalencia, el par redox Ce(IV)|Ce(III) permite el paso de la corriente y la diferencia de potencial se hace de nuevo pequeña. Se ilustra la curva esperada.



18-H. 34.61 mL de metanol con 4.163 mg de H_2O/mL contienen 144.08 mg de H_2O = 7.997 8 mmol de H_2O. La titulación de metanol "seco" indica que 25.00 mL de metanol reaccionan con 3.18 mL de reactivo. Por lo tanto, 34.61 mL de metanol reaccionarán con (34.61/25.00)(3.18) = 4.40 mL de reactivo de Karl Fisher. El título del reactivo es

$$\frac{7.997 \text{ mmol de } H_2O}{(25.00 - 4.40)\text{mL reactivo}} = 0.388\,24 \ \frac{\text{mmol } H_2O}{\text{mL reactivo}}$$

Reactivo que se requiere para reaccionar con 1.000 g de sal en 25.00 mL de metanol = (38.12 − 3.18) = 34.94 mL. H_2O en 1.000 g de sal = (0.388 24)(34.94) = 13.565 mmol = 244.38 mg de H_2O = 24.44% (p/p) del cristal.

Capítulo 19

19-A. (a) $A = -\log P/P_0 = -\log T = -\log(0.45) = 0.347$

(b) La absorbancia se duplicará a 0.694, dando

19-B. (a) 1.00×10^{-2} g de NH_4Cl en 1.00 L = 1.869×10^{-4} M. En la solución coloreada, la concentración es (10/50)(1.869×10^{-4} M) = 3.739×10^{-5} M. $\varepsilon = A/bc$ = (0.308 − 0.140)/(1.00)(3.739×10^{-5}) = $4.49_3 \times 10^3$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$.

(b) $$\frac{\text{Absorbancia del problema}}{\text{Absorbancia de la referencia}} = \frac{0.592 - 0.140}{0.308 - 0.140} = \frac{\text{concentración del problema}}{\text{concentración de la referencia}}$$

⇒ concentración de NH_3 en el problema

$$= \left(\frac{0.452}{0.168}\right)(1.869 \times 10^{-4}) = 5.028 \times 10^{-4}\ \text{M}.$$

100.00 mL de solución problema

= 5.028×10^{-5} mol de N
= 7.043×10^{-4} g de N

⇒ % en peso de N
= (7.043×10^{-4} g)/(4.37×10^{-3} g)
= 16.1%.

19-C. (a) Masa (en mg) de Cu en el matraz C = (1.00)(10/250)(15/30) = 0.020 0 mg. Esta cantidad completa se encuentra en el alcohol isoamílico (20.00 mL), por lo que la concentración es
(2.00×10^{-5} g)/(0.020 0 L)(63.546 g/mol) = 1.57×10^{-5} M.

(b) Absorbancia observada

= absorbancia debida al Cu en el mineral + absorbancia del blanco

$= \varepsilon bc + 0.056$

$= (7.90 + 10^3)(1.00)(1.574 \times 10^{-5}) + 0.056$

$= 0.180$

Nótese que la absorbancia observada es igual a la absorbancia de Cu en el mineral *más* la del blanco. En el laboratorio se mide la absorbancia observada y se resta la del blanco para hallar la absorbancia del cobre.

$$\frac{\text{Cu en el problema}}{\text{Cu en el patrón}} = \frac{A\ \text{del problema}}{A\ \text{del patrón}}$$

$$\frac{x\ \text{mg}}{1.00\ \text{mg}} = \frac{0.874 - 0.056}{0.180 - 0.056} \Rightarrow x = 6.60\ \text{mg Cu}$$

19-D. (a) $c = A/\varepsilon b$ = 0.463/(4 170)(1.00) = 1.110×10^{-4} M = 8.99 g/L = 8.99 mg de transferrina/mL. La concentración de Fe es 2.220×10^{-4} M = 0.012 4 g/L = 12.4 μg/mL.

(b) $$A_\lambda = \sum \varepsilon bc$$

$$0.424 = 4\,170[T] + 2\,290[D]$$

$$0.401 = 3\,540[T] + 2\,730[D]$$

donde [T] y [D] son las concentraciones de transferrina y desferrioxamina, respectivamente. Despejando [T] y [D] se obtiene [T] = 7.30×10^{-5} M y [D] = 5.22×10^{-5} M. La fracción de hierro en la transferrina (que se une a dos iones férrico) es 2[T]/(2[T] + [D]) = 73.7%.

19-E. La absorbancia debe corregirse multiplicando cada absorbancia observada por (volumen total/volumen inicial). Por ejemplo, a 36.0 μL, A(corregida) = (0.399)[(2 025 + 36)/2 025] = 0.406. La gráfica de la absorbancia corregida en función del volumen de Pb^{2+} (μL) es similar a la Fig. 19-17, con el punto final en 46.7 μL. A este volumen, la cantidad de Pb^{2+} es (46.7 × 10^{-6} L)(7.515×10^{-4} M) = 3.510×10^{-8} mol. La concentración de anaranjado de semixilenol es (3.510×10^{-8} mol)/(2.025×10^{-3} L) = 1.73×10^{-5} M.

19-F. La gráfica de Scatchard apropiada es la de $\Delta A/[X]$ en función de ΔA (ecuación 19-35).

Experimento	ΔA	$\Delta A/[X]$
1	0.090	20 360
2	0.181	19 890
3	0.271	16 940
4	0.361	14 620
5	0.450	12 610
6	0.539	9 764
7	0.627	7 646
8	0.713	5 021
9	0.793	2 948
10	0.853	1 453
11	0.904	93.6

Los puntos 2 a 10 permiten trazar una línea razonablemente recta cuya pendiente es -2.72×10^4 M^{-1}, con lo cual se tiene $K = 2.72 \times 10^4$ M^{-1}.

19-G. Si se puede despreciar la autoabsorción, la ecuación 20-40 se reduce a

$$I = k'P_0(1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}) \qquad \text{(a)}$$

Para concentraciones bajas, esta expresión se simplifica a

$$I = k'P_0(\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10) \qquad \text{(b)}$$

(se utiliza el primer término de un desarrollo en serie de potencias). A medida que la concentración aumenta, la expresión (b) se vuelve mayor que (a). Cuando (a) es 5% menor que (b), puede decirse que

$$k'P_0(1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}) = 0.95k'P_0\varepsilon_{ex}b_2c \ln 10$$

$$1 - 10^{-A} = 0.95A \ln 10$$

Por aproximaciones sucesivas, esta ecuación puede resolverse para hallar que cuando $A = 0.045$, $1 - 10^{-A} = 0.95\ A \ln 10$. (De manera alternativa, puede trazarse una gráfica de $1 - 10^{-A}$ en función de A, y de $0.95\ A \ln 10$ en función de A. La solución se encuentra en la intersección de las dos curvas.)

Capítulo 20

20-A. $T = 0.820 = \dfrac{1 - R}{1 + R}$

$\Rightarrow R = 0.098\,9$ (ecuación 20-9)

Ahora se sustituye este valor de R en la ecuación 20-8 y se utiliza $n_1 = 1$ para el aire:

$$0.098\,9 = \left(\frac{1 - n_2}{1 + n_2}\right)^2$$

$$\pm 0.314\,5 = \frac{1 - n_2}{1 + n_2} \Rightarrow n_2 = 1.92 \text{ o } 0.522$$

20-B. (a) $R = \left(\dfrac{1 - 2.17}{1 + 2.17}\right)^2 = 0.136\,2$

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha b}}{1 - R^2 e^{-2\alpha b}}$$

$$= \frac{(1 - 0.136\,2)^2 e^{-(0.47\ \text{cm}^{-1})(1.20\ \text{cm})}}{1 - (0.136\,2)^2 e^{-2(0.47\ \text{cm}^{-1})(1.20\ \text{cm})}}$$

$= 0.427$

(b) $T = \dfrac{(1 - 0.136\,2)^2 e^{-(0.47\ \text{cm}^{-1})(0.120\ \text{cm})}}{1 - (0.136\,2)^2 e^{-2(0.47\ \text{cm}^{-1})(0.120\ \text{cm})}}$

$= 0.717$

(c) $T = \dfrac{(1 - 0.136\,2)^2 e^{-[(0.47 + 0.20)\ \text{cm}^{-1}](1.20\ \text{cm})}}{1 - (0.136\,2)^2 e^{-2[(0.47 + 0.20)\ \text{cm}^{-1}](1.20\ \text{cm})}}$

$= 0.335$

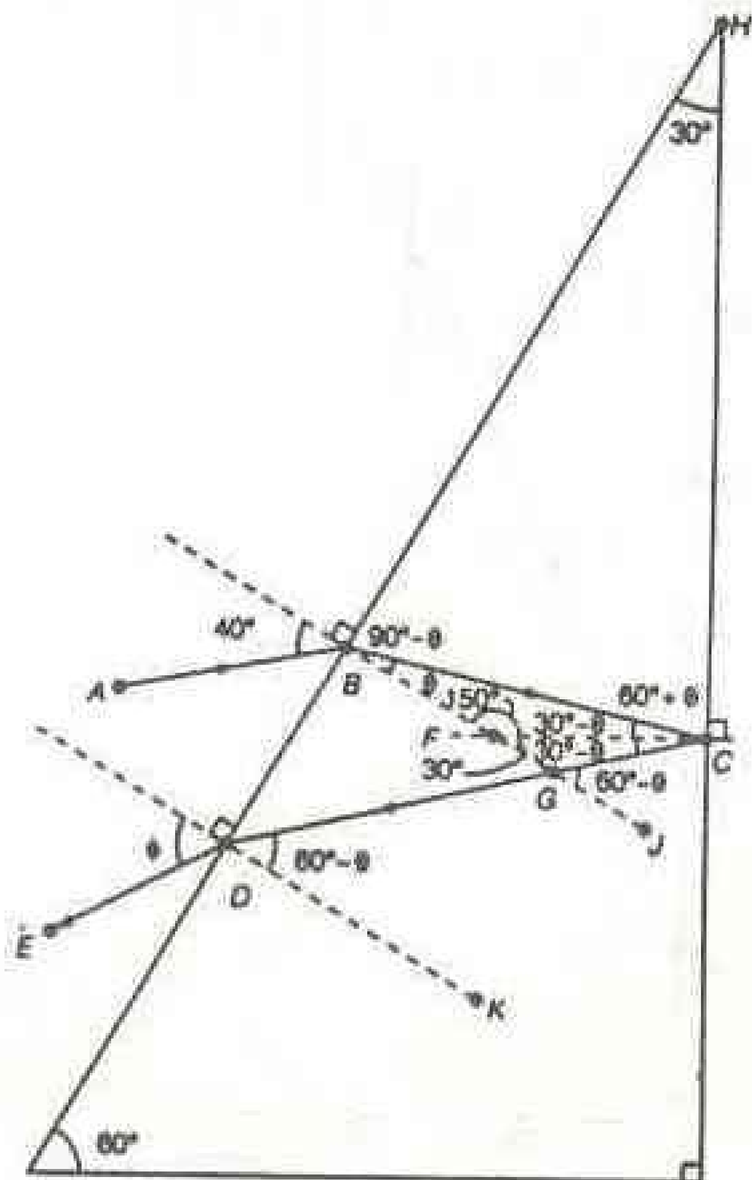
20-C. (a) $\dfrac{dM_\lambda}{d\lambda} = 0 = 2\pi hc^2\left[-5\lambda^{-6}e^{-hc/\lambda kT} + \lambda^{-5}e^{-hc/\lambda kT}\left(\dfrac{hc}{kT}\right)\lambda^{-2}\right]$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{máx}} \cdot T = \frac{hc}{5k} = 2.878 \times 10^{-3}\ m \cdot K$$

(b)

$T(K)$	$\lambda_{\text{máx}}(\mu m)$
100	28.8
500	5.76
5 000	0.576

20-D. El rayo de luz recorre la trayectoria $ABCDE$ en el diagrama. En el punto A, el ángulo de incidencia es de 40° y el de refracción es θ. Con base en la ley de Snell, puede decirse que n_{aire} sen 40°C $= n_{\text{NaCl}}$ sen θ. Sustituyendo $n_{\text{aire}} = 1.000\,26$ y $n_{\text{NaCl}} = 1.494\,73$, se obtiene $\theta = 25.476\,9°$. En el triángulo HBC, se sabe que el ángulo HBC mide $90 - \theta$ y que el ángulo BHC mide 30°. Por lo tanto, el ángulo BCH mide $180 - (90 - \theta) - 30 = 60 + \theta$. De este modo, el ángulo de incidencia BCF en la superficie reflectora es de $90 - (60 + \theta) = 30 - \theta$, y el ángulo de reflexión FCG también es de $30 - \theta$. En el triángulo BCF ya se conocen dos ángulos, de modo que el tercero, BFC, es de 150°. Esto revela que el ángulo CFG mide 30°. En el triángulo CFG ya se conocen dos ángulos, por lo que el ángulo FGC debe ser de $120 + \theta$. De aquí que el ángulo CGJ es de $60 - \theta$, igual que el ángulo GDK. Por último, se emplea la ley de Snell para decir que n_{aire} sen $\phi = n_{\text{NaCl}}$ sen $(60 - \theta)$. Con $\theta = 25.476\,9°$, se tiene $\phi = 57.876\,2°$.



20-E. La ordenada de la Fig. 20-28 es logarítmica. Al sustituir los números 0.1 y 0.01 por 10^{-1} y 10^{-2}, respectivamente, se ve que para una absorbancia real = 1.0, el error de absorbancia = $10^{-1.5_1}$ = 0.03_0. El error relativo en la absorbancia, y por lo tanto en la concentración, es $0.03_0/1.0$ = 3%. La concentración medida es demasiado baja en 3%.

20-F. (a) $\Delta\tilde{\nu} = 1/2\delta = 1/(2 \cdot 1.266\,0 \times 10^{-4}\ \text{cm})$
$= 3\,949\ \text{cm}^{-1}$

(b) Cada intervalo es de $1.266\,0 \times 10^{-4}$ cm. 409 6 intervalos = (409 6)($1.266\,0 \times 10^{-4}$ cm) = 0.518 6 cm. Ésta es una dispersión de $\pm\Delta$, así que Δ = 0.259 3 cm.

(c) Resolución $\approx 1/\Delta = 1/(0.259\ 3\ \text{cm})$
$= 3.86\ \text{cm}^{-1}$

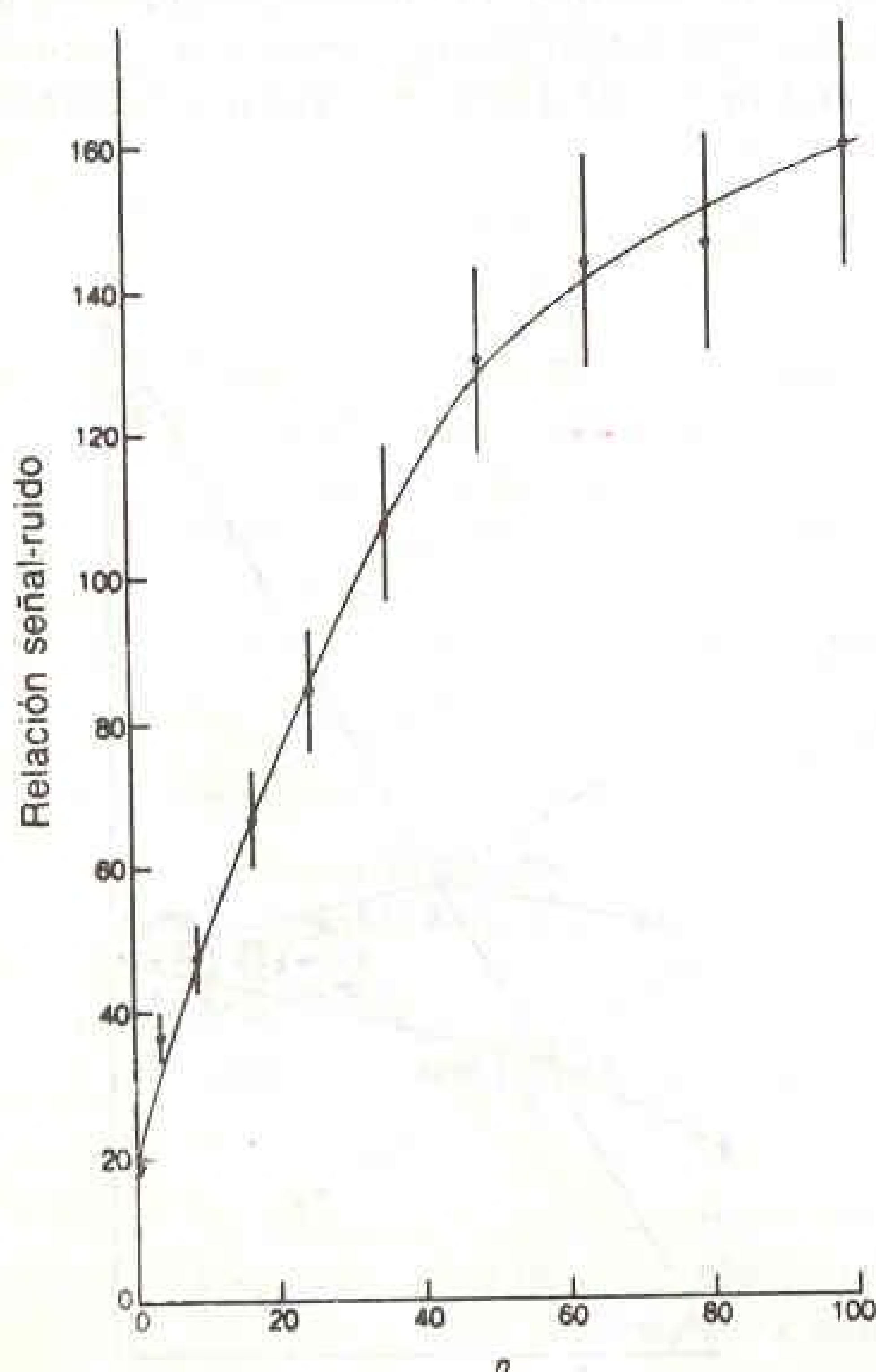
(d) Velocidad del espejo = 0.693 cm/s

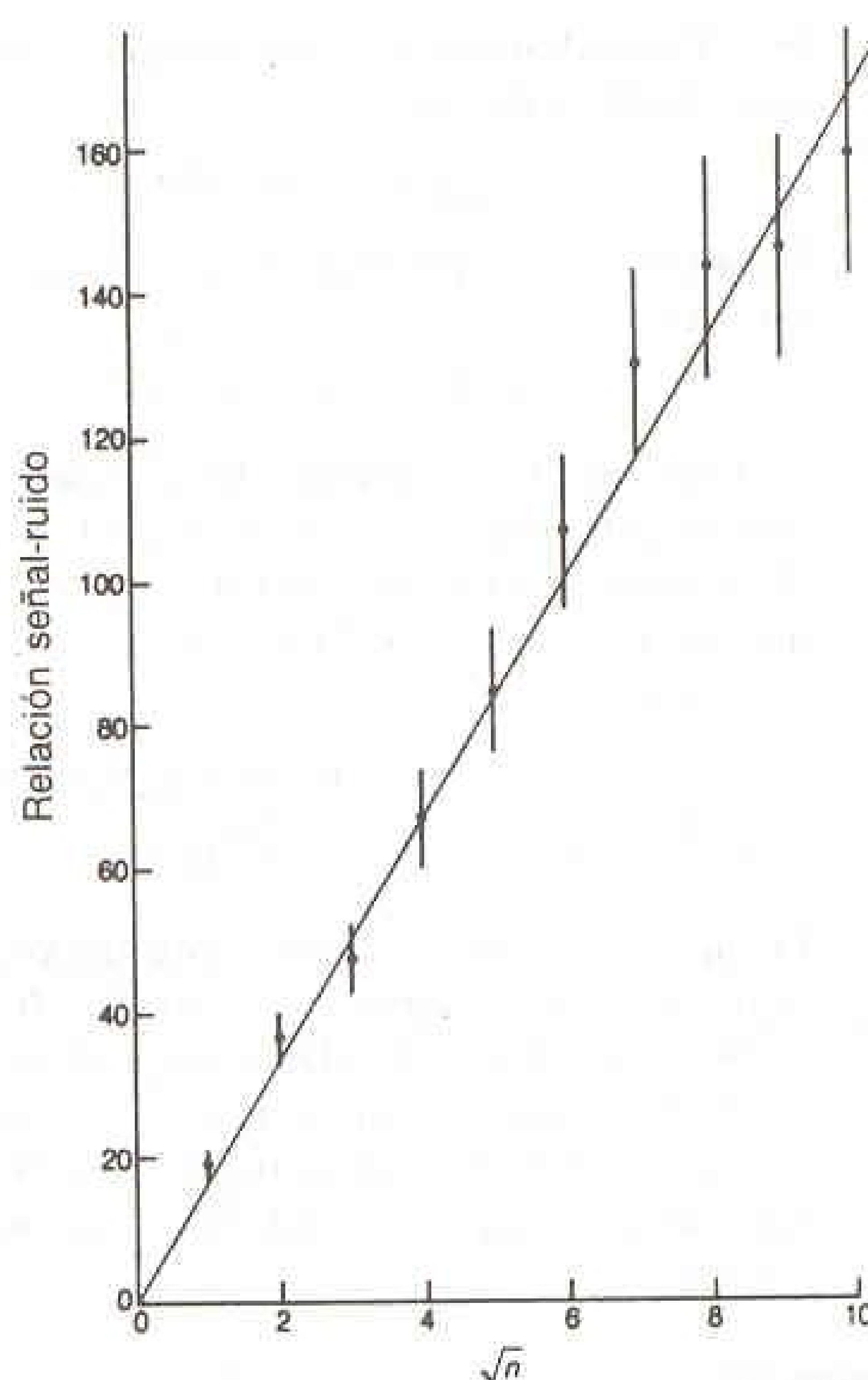
$$\text{Intervalo} = \frac{1.266\,0 \times 10^{-4}\ \text{cm}}{0.693\ \text{cm/s}} = 183\ \mu\text{s}$$

(e) (4 096 puntos)(183 μs/punto) = 0.748 s

(f) El divisor de haz es de germanio sobre KBr. El KBr absorbe luz por debajo de 400 cm^{-1}, lo que la transformada de la señal de fondo muestra claramente.

20-G. La gráfica muestra que la relación señal-ruido es proporcional a $\sqrt{n}$.





Capítulo 21

21-A.

Intensidad de emisión	Concentración de patrón agregado
309	0
452	0.081
600	0.162
765	0.243
906	0.324

Una gráfica de intensidad contra concentración de patrón añadido corta el eje de las x en -0.164 μg/mL. Puesto que la muestra se diluyó en un factor de 10, la concentración en la muestra inicial es 1.64 μg/mL.

21-B. La concentración de Mn en la mezcla problema es (13.5)(1.00/6.00) = 2.25 μ/mL.

$$\frac{\text{Cociente de concentraciones en el problema}}{\text{Cociente de concentraciones en el patrón}} = \frac{\text{cociente de señales en el problema}}{\text{cociente de señales en el patrón}}$$

$$\frac{[\text{Fe}]/2.25}{2.50/2.00} = \frac{0.185/0.128}{1.05}$$

$$[\text{Fe}] = 3.87\ \mu\text{g/mL}$$

La concentración inicial de Fe era

$$\frac{6.00}{5.00}(3.87) = 4.65\ \mu g/mL = 8.33 \times 10^{-5}\ M.$$

21-C. En la figura, se mide una relación señal-nivel de ruido cresta a cresta de 17. La concentración de Fe requerida para obtener una relación señal-ruido de 2 es (2/17)(0.048 5 μg/mL) = 0.005 7 μg/mL (= 5.7 ppb).

21-D. En el espectro de excitación, se observan emisiones en una banda con ancho de 1.6 nm, mientras se excita la muestra con radiación laser de bandas estrechas diferentes (0.03 nm). La muestra sólo puede absorber la radiación laser cuando la frecuencia laser coincide con la frecuencia atómica. Por lo tanto, la emisión sólo se observa cuando la estrecha línea laser está en resonancia con los niveles atómicos. En el espectro de emisión, la muestra se excita mediante una frecuencia láser fija y luego emite radiación. El ancho de banda del monocromador no es suficientemente reducido para discriminar entre emisiones a diferentes longitudes de onda, por lo que se observa una curva envolvente ancha.

Capítulo 22

22-A. (a) $k_1 = \frac{t_{r1} - t_m}{t_m}$

$$\Rightarrow t_m = \frac{t_{r1}}{k_1 + 1} = \frac{10.0}{5.00} = 2.00 \text{ min}$$

$$t_{r2} = t_m(k_2 + 1) = 2.00\,(5.00 + 1) = 12.0 \text{ min}$$

$$\sigma_1 = \frac{t_{r1}}{\sqrt{N}} = \frac{10.0}{\sqrt{1\,000}} = 0.316 \text{ min}$$

$$\Rightarrow w_{1/2} \text{ (pico 1)} = 2.35\sigma_1 = 0.74 \text{ min}$$

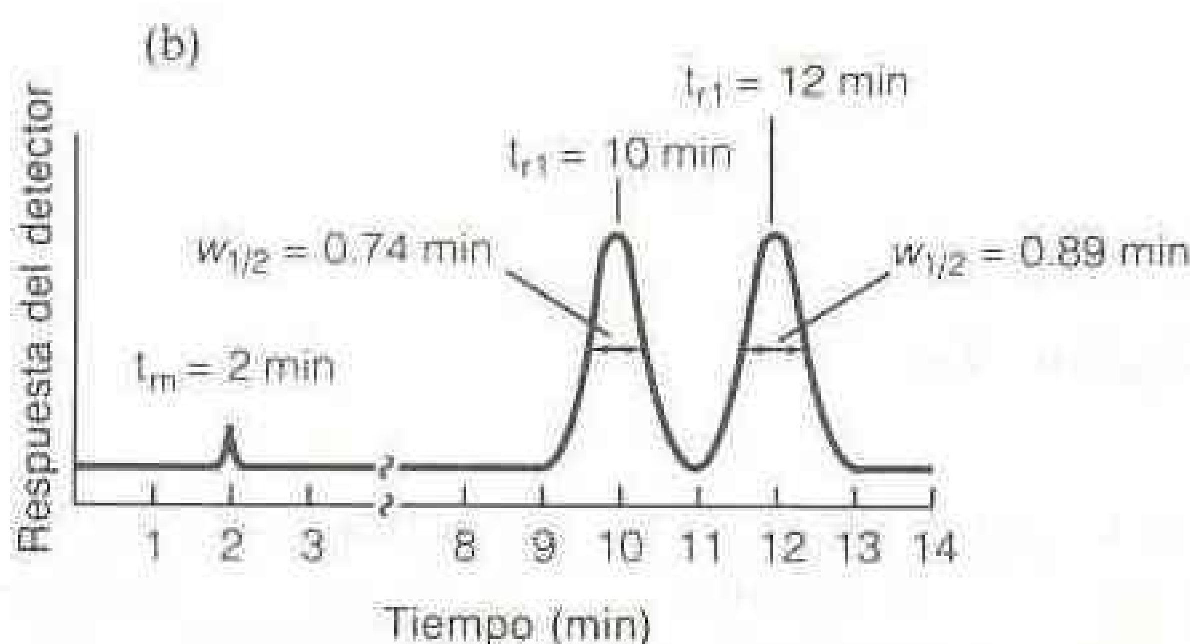
$$w_1 = 4\sigma_1 = 1.26 \text{ min}$$

$$\sigma_2 = \frac{t_{r2}}{\sqrt{N}} = \frac{12.0}{\sqrt{1\,000}} = 0.379 \text{ min}$$

$$\Rightarrow w_{1/2} \text{ (pico 2)} = 2.35\sigma_2 = 0.89 \text{ min}$$

$$w_2 = 4\sigma_2 = 1.52 \text{ min}$$

(b)



(c) $$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_{av}} = \frac{2}{[(1.26 + 1.52)/2]} = 1.44$$

22-B. (a) $$\text{Fracción remanente} = q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2}$$

$$0.01 = \frac{10}{10 + 4.0V_2} \Rightarrow V_2 = 248 \text{ mL}$$

(b) $$q^3 = 0.01 = \left(\frac{10}{10 + 4.0V_2}\right)^3 \Rightarrow V_2 = 9.1 \text{ mL},$$

y volumen total = 27.3 mL.

22-C. (a) Para A, $p = D/(D + 1) = 0.5$. Para B, $p = 0.375$. Para A, $r_{máx} = 100p = 50$, y para B, $r_{máx} = 37.5$. $\sigma = \sqrt{npq} = \sqrt{100(0.5)(0.5)} = 5$ para A y $\sqrt{100(0.375)(0.625)} = 4.84$ para B.

(b) El centro de A está en el tubo 50, y $\sigma = 5$ tubos. El tubo 28 se halla a $(50 - 28)/5 = 4.4\sigma$ del centro, y el tubo 43 se sitúa a $(50 - 43)/5 = 1.4\sigma$ del centro. En la Tabla 4-1, se halla que la fracción del área de A situada a la izquierda del tubo 43 es 0.5 − 0.419 2 = 0.080 0. Una fracción despreciable de A se encuentra a la izquierda del tubo 28. Por lo tanto, la fracción de A presente en los tubos 28 a 43 es 0.080 8. Para el componente B, centrado en el tubo 37.5 y con desviación estándar de 4.84, el tubo 28 se sitúa $(37.5 - 28)/4.84 = 1.96\sigma$ a la izquierda del centro, y el tubo 43 está 1.14σ a la derecha del centro. Se halla que el área comprendida entre estos dos límites es 0.474 9 + 0.372 5 = 0.847 4 (por interpolación en la Tabla 4-1). El porcentaje de recuperación de B = 84.74%, y la pureza de B = 0.847 4/(0.080 8 + 0.847 40 = 91.29%. De manera similar, los tubos 44 a 60 contienen 86.22% de A con pureza de 0.862 2/(0.090 4 + 0.862 2) = 90.51%.

22-D. (a) Distancias relativas medidas en la Fig. 22-1:

$t_m = 10._4$
$t_r' = 39._8$ para el octano
$t_r' = 76._0$ para el nonano.

$k = t_r'/t_m = 3.8_3$ para el octano y 7.3_1 para el nonano.

(b) Sea t_{est} = tiempo en la fase estacionaria, $t_{móv}$ = tiempo en la fase móvil y t = tiempo total en la columna. Se sabe que $k = t_{est}/t_{móv}$.

$$t = t_{est} + t_{móv} = t_{est} + \frac{t_{est}}{k}$$

$$= t_{est}\left(1 + \frac{1}{k}\right) = t_{est}\left(\frac{k+1}{k}\right).$$

Por lo tanto

$$t_{est}/t = \frac{k}{k+1} = 3.8_3/4.8_3 = 0.79_3.$$

(c) $\alpha = t'_r\,(\text{nonano})/t'_r\,(\text{octano}) = 76._0/39._8 = 1.9_1$.

(d) $K = kV_m/V_s = 3.8_3\,(V_m/\frac{1}{2}V_m) = 7.6_6$.

22-E. (a) Para el acetato de etilo, se mide $t_r = 11.3$ y $w = 1.55$ mm. Por lo tanto, $N = 16\,t_r^2/w^2 = 910$ platos. Para el tolueno, las cifras son $t_r = 36.2$, $w = 4.2$, y $N = 1\,200$ platos.

(b) Se espera que $w_{1/2} = (2.35/4)w$. El valor medido de $w_{1/2}$ concuerda satisfactoriamente con el valor calculado.

22-F. La columna está sobresaturada, lo que provoca un ascenso gradual y una caída brusca del pico. A medida que disminuye el tamaño de la muestra, la saturación se reduce y el pico se vuelve más simétrico.

Capítulo 23

23-A. (a) $$\frac{[\text{Soluto}]}{[\text{Patrón}]} = \text{F}\,\frac{\text{área del soluto}}{\text{área del patrón}}$$

$$\frac{1.53}{1.06} = \text{F}\,\frac{1\,570}{922} \Rightarrow \text{F} = 0.848$$

(b) $$\frac{\text{mmol hexanol}}{\text{mmol pentanol}} = \text{F}\,\frac{\text{área del hexanol}}{\text{área del pentanol}}$$

$$\Rightarrow \frac{\text{mmol hexanol}}{0.57\text{ mmol}} = 0.848\,\frac{816}{843}$$

$$\Rightarrow \text{mmol hexanol} = 0.47$$

23-B. (a) Una gráfica de log t'_r en función del número de átomos de carbono debe ser una curva casi lineal para una serie de compuestos homólogos.

Pico	t'_r	$\log t'_r$
$n = 7$	2.9	0.46
$n = 8$	5.4	0.73
$n = 14$	85.8	1.93
problema	41.4	1.62

De la gráfica de log t'_r en función de n, se obtiene que $n = 12$ para el problema.

(b) $k' = t'_r/t_m = 41.4/1.1 = 38$

23-C. 13.03 mL de NaOH 0.022 74 M = 0.296 3 mmol de OH^-, lo que debe ser igual a la carga total del catión (= $2[VO^{2+}] + 2[H_2SO_4]$) en la alícuota de 5.00 mL. Por lo tanto, 50.00 mL contienen 2.963 mmol de carga de catión. El contenido de VO^{2+} es (50.0 mL) × (0.024 3 M) = 1.215 mmol = 2.43 mmol de carga. Por lo tanto, el H_2SO_4 debe ser (2.963 − 2.43)/2 = 0.267 mmol.

1.215 mmol $VOSO_4$ = 0.198 g $VOSO_4$ en 0.244 7 g muestra = 80.9%

0.267 mmol H_2SO_4 = 0.026 g H_2SO_4 en 0.244 7 g muestra = 10.7%.

H_2O (por diferencia) = 8.4%.

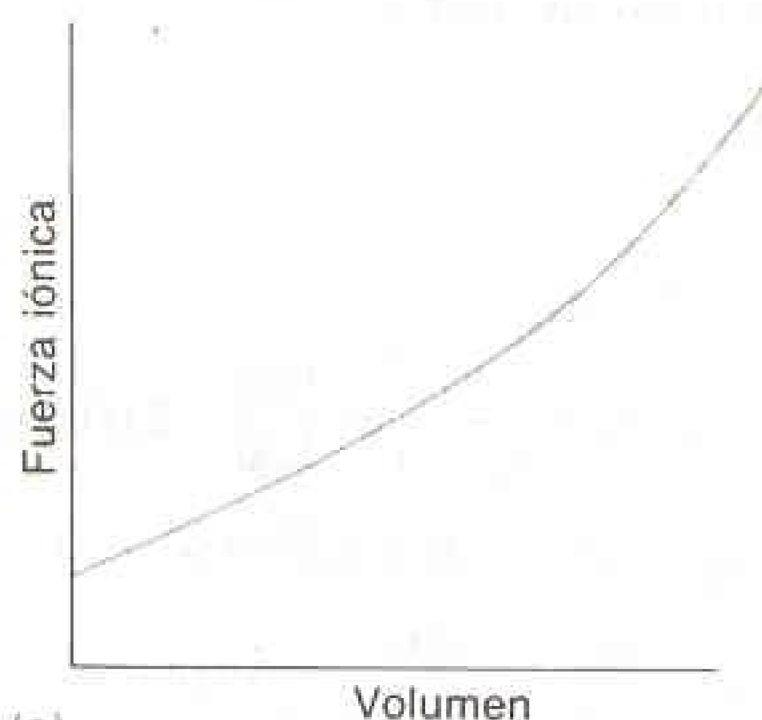
23-D. (a) Puesto que el intervalo de fraccionamiento del Sephadex G-50 es de 1 500 a 30 000, la hemoglobina no debería ser retenida y debería eluirse en un volumen de 36.4 mL.

(b) El ^{22}NaCl debería requerir un volumen igual al de la columna para recorrerla completamente. Despreciando el volumen ocupado por el gel, se espera que para el NaCl se requerirá πr^2 × longitud = $\pi(1.0\text{ cm})^2(40\text{ cm})$ = 126 mL de solvente.

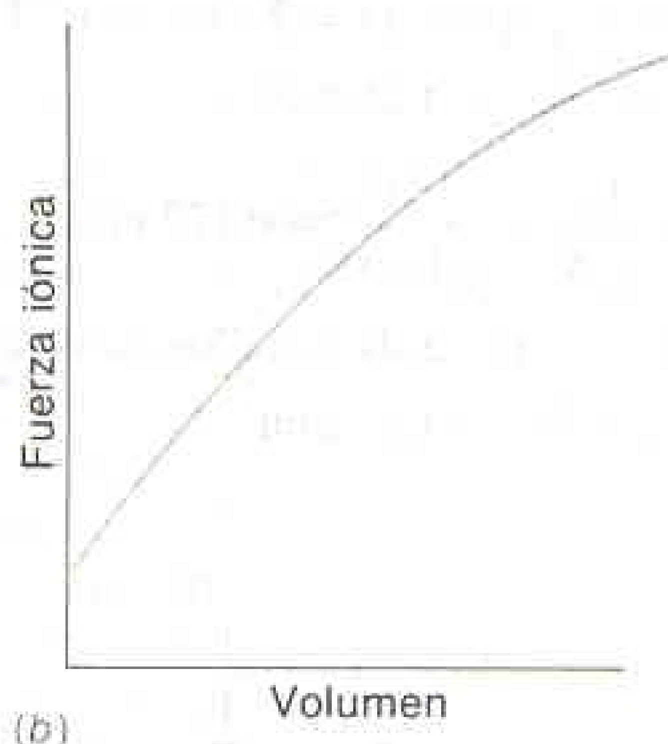
(c) $$K_{pr} = \frac{V_r - V_0}{V_t - V_0} \Rightarrow V_r = K_{pr}(V_t - V_0) + V_0$$

$$= 0.65(126 - 36.4) + 36.4 = 95\text{ mL}$$

23-E. En (a), puesto que los niveles deben permanecer constantes, el depósito de baja fuerza iónica se vacía más rápido que el de fuerza iónica alta. En (b), el depósito de fuerza iónica alta se vacía más rápido que el de fuerza iónica baja.



(a)



(b)

Capítulo 24

24-A. (a) Número esperado de canicas rojas = np_{rojas} = (1 000)(0.12) = 120. Número esperado de amarillas = nq_{amar} = (1 000)(0.88) = 880.

(b) Absoluta: $\sigma_{rojas} = \sigma_{amar} = \sqrt{npq}$
$= \sqrt{(1\,000)(0.12)(0.88)} = 10.28$
Relativa: $\sigma_{rojas}/n_{rojas} = 10.28/120 = 8.56\%$.
$\sigma_{amar}/n_{amar} = 10.28/880 = 1.17\%$.

(c) Para 4 00 canicas, $n_{rojas} = 480$ y $n_{amar} = 3\,520$.
$\sigma_{rojas} = \sigma_{amar} = \sqrt{npq} = \sqrt{(4\,000)(0.12)(0.88)} = 20.55$. $\sigma_{rojas}/n_{rojas} = 4.28\%$. $\sigma_{amar}/n_{amar} = 0.58\%$.

(d) 2, $\sqrt{n}$

(e) $\dfrac{\sigma_{rojas}}{n_{rojas}} = 0.02 = \dfrac{\sqrt{n(0.12)(0.88)}}{(0.12)n} \Rightarrow$
$n = 1.83 \times 10^4$.

24-B. (a) $mR^2 = K_s \Rightarrow m(10)^2 = 36 \Rightarrow m = 0.36$ g

(b) Una incertidumbre de ±20 cuentas por segundo por gramo es $100 \times 20/237 = 8.4\%$.

$$n = \frac{t^2 s_s^2}{e^2} \approx \frac{(1.96)^2(0.10)^2}{(0.084)^2} = 5.4 \approx 5$$

$\Rightarrow t = 2.776$ (4 grados de libertad)

$$n \approx \frac{(2.776)^2(0.10)^2}{(0.084)^2} = 10.9 \approx 11 \Rightarrow t = 2.228$$

$$n \approx \frac{(2.228)^2(0.10)^2}{(0.084)^2} = 7.0 \approx 7 \Rightarrow t = 2.447$$

$$n \approx \frac{(2.447)^2(0.10)^2}{(0.084)^2} = 8.5 \approx 8 \Rightarrow t = 2.365$$

$$n \approx \frac{(2.365)^2(0.10)^2}{(0.084)^2} = 7.9 \approx 8$$

24-C. 1. La figura muestra que en el agua destilada ocurre coprecipitación, de modo que primero debe demostrarse que también ocurre en el agua de mar, la cual tiene una alta concentración de sal. Esto puede hacerse agregando Pb^{2+} patrón a una muestra de agua de mar natural y a otra sintética (solución de NaCl) y repitiendo el experimento de la figura.

2. Para demostrar que la coprecipitación de Pb^{2+} no reduce la concentración de alquilos de plomo, deben prepararse muestras de agua de mar artificial con cantidades conocidas de alquilos de plomo (pero no Pb^{2+}) y someterlas a análisis por redisolución anódica. Entonces se agrega un exceso conocido de Pb^{2+} a una solución similar que contenga un alquilo de plomo, y se induce la coprecipitación con $BaSO_4$. El resto de la solución se analiza por voltamperometría de redisolución anódica. Si la señal es la misma que en el caso sin coprecipitación de Pb^{2+}, puede decirse con razonable certeza que la coprecipitación no reduce la concentración de alquilos de plomo en el agua de mar.

24-D. La materia inorgánica soluble en ácido y la materia orgánica tal vez pueden disolverse (y oxidarse) juntas mediante descomposición por vía húmeda con $HNO_3 + H_2SO_4$ en una bomba recubierta de teflón dentro de un horno de microondas. El residuo insoluble debe lavarse con agua, y los lavados combinarse con la solución ácida. Una vez que el residuo se ha secado, puede fundirse con uno de los fundantes de la Tabla 24-5, disolverse en ácido diluido, y combinarse con la solución anterior.

24-E. Significa que la composición real de un compuesto no es exactamente lo que indica la etiqueta. Por ejemplo, el $CaCO_3$ puede contener algo de $Ca(HCO_3)_2$.

Respuestas a los Problemas

Capítulo 1

4. 1.47×10^3 J/s, 1.47×10^3 W
5. 1.10 M
6. 26.5 g $HClO_4$, 11.1 g H_2O
7. 10^{-3} g/L, 10^3 μg/L, 1 μg/mL, 1 mg/L
8. (a) 1 670 g solución (b) 1.18×10^3 g $HClO_4$ (c) 11.7 mol
9. 0.445 F
10. 0.138 M
11. 1.6 kg F^-, 3.54 kg NaF
12. 5.48 g
13. 3.2 L
15. 0.054 8 ppm, 54.8 ppb
16. (a) 55.6 mL (b) 1.80 g/mL
17. 0.119 osmolar
18. 1.51 *m*
19. 1.51 g/mL

Capítulo 2

2. 9.959 g
11. 0.2%; 0.499 0 M
12. 9.980 mL
13. 49.947 g en el vacío; 49.892 g en el aire
14. masa real = 50.516 g; masa en el aire = 50.484 g
15. PbO_2
16. (a) 7.4 torr (b) 0.001 1 g/mL (c) 1.001 0 g

Capítulo 3

1. (a) 5 (b) 4 (c) 3
2. (a) 1.237 (b) 1.238 (c) 0.135 (d) 2.1 (e) 2.00
3. (a) 0.217 (b) 0.216 (c) 0.217
4. (a) 3.71 (b) 10.7 (c) 4.0×10^1 (d) 2.85×10^{-6}
5. (a) 12.625 1 (b) 6.0×10^{-4} (c) 242
6. (a) 208.232 (b) 560.604
7. 3.124 (±0.005), 3.124 (±0.2%)
8. (a) c (b) b (c) d (d) a
9. (a) 2.1 (±0.2 o ±11%) (b) 0.151 (±0.009 o ±6%)
10. (a) 12.3 (b) 75.5 (c) 5.520×10^3 (d) 3.04 (e) 3.04×10^{-10} (f) 11.9 (g) 4.600 (h) 4.9×10^{-7}
11. (a) 10.18 (±0.07 o ±0.7%)
    (b) 174 (±3 o ±2%)
    (c) 0.147 (±0.003 o ±2%)
    (d) 7.86 (±0.01 o ±0.1%)
    (e) 2 185.8 (±0.8 o ±0.04%)
12. (b) 0.450 7 (±0.000 5) M
13. 1.035 7 (±0.000 2) g
14. 1.054 572 67 (±0.000 000 64) $\times 10^{-34}$ J·s
15. 0.000 012

Capítulo 4

1. (a) 0.682 6 (b) 0.954 6 (c) 0.341 3 (d) 0.191 5 (e) 0.149 8
2. (a) 1.527 67 (b) 0.001 26 (c) 1.59×10^{-6} (d) 1.527 62 (e) 0.003 82

3. (a) 99.7% (b) diferencias reales
4. 90%: $0.14_8 \pm 0.02_8$; 99%: $0.14_8 \pm 0.05_6$
5. si
6. no
7. no
8. pendiente = $-1.299 (\pm 0.001) \times 10^4$, ordenada al origen = $(\pm 3) \times 10^2$
9. (a) 0.050 4 (b) 0.403 7
10. 104.7
11. (a) no (b) 0.141 1
12. si
13. no, si
14. 88
15. $y = [-0.7_5(\pm 0.1_4)]x + [3.9_2(\pm 0.4_0)]$
16. $5.6(\pm 0.8) \times 10^3$
17. (a) $2.0_0 \pm 0.5_0$ (b) 0.3_8 (c) 0.2_6

Capítulo 5

2. 1.2×10^{10}
3. 2×10^{-9}
4. 3.0×10^{-6}
5. (a) disminuye (b) lo libera (c) negativo
6. 5×10^{-11}
7. (a) derecha (b) derecha (c) sin cambio (d) derecha (e) izquierda
8. sin cambio
9. izquierda
10. H_2O
11. (a) $7._1 \times 10^{-5}$ M (b) $1._0 \times 10^{-3}$ mg/100 mL
12. (a) 6.7×10^{-5} M (b) 2.2×10^{-3} mg/100 mL
13. (a) 0.29 g (b) 4.5×10^{-4} g
14. 1.0×10^{-6} M
20. (a) BF_3 (b) AsF_5
21. (a) HSO_3^-, (b) HI (c) H_2O
28. a, c
29. 1.6×10^{-5}
31. $K_{a1} = 7.04 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.29 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 7.1 \times 10^{-13}$
32. 0.096 M
33. 2.7×10^7
35. 1.0×10^{-56}
36. (a) positivo (b) endotérmica
37. (a) 4.7×10^{-4} atm (b) 153°C
38. (a) 7.82 kJ/mol
39. (a) derecha (b) P_{H_2} = 1366 Pa, P_{Br_2} = 3 306 Pa, P_{HBr} = 57.0 Pa (c) sin cambio (d) se forma
40. 0.018
41. AgCl: 1 400 ppb; AgBr: 76 ppb; AgI: 0.98 ppb
42. $I^- < Br^- < Cl^- < CrO_4^{2-}$
43. no, 0.001 4 M
44. (a) 1.3 mg/L (b) 1.3×10^{-13} M (c) 8.4×10^{-4} M
45. $[Zn^{2+}] = 2.9 \times 10^{-3}$ M, $[ZnOH^+] = 2.3 \times 10^{-5}$ M, $[Zn(OH)_3^-] = 6.9 \times 10^{-7}$ M, $[Zn(OH)_4^{2-}] = 8.6 \times 10^{-14}$ M
46. 5.2×10^{-7} M
47. (a) 1.5×10^{-4} M (b) 3.3×10^{-3} M (c) 0.059 M
49. (a) 12 mmol (b) aumenta la solubilidad
50. 15%
52. 0.22 g
53. cierto
54. (a) endotérmica (b) endotérmica (c) exotérmica

Capítulo 6

1. (a) cierto (b) cierto (c) cierto
2. (a) 0.001 2 M (b) 0.08 M (c) 0.30 M
3. (a) 0.660 (b) 0.54 (c) 0.18 (d) 0.83
4. 0.88_7
5. (a) 2.6×10^{-8} M (b) 3.0×10^{-8} M (c) 4.2×10^{-8} M
6. $\gamma_{H^+} = 0.86$, pH = 2.07
8. (a) 0.42_2 (b) 0.43_2
9. 0.929
10. 1.5×10^{-6} M
11. 2.5×10^{-3}
12. 11.94
13. aumenta
14. 0.33
15. 0.80, 0.56, 0.29, 0.19, 0.20, 0.22, 0.26, 0.37

Capítulo 7

4. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Ca(HCO_3)^+] + [Ca(OH)^+] + [K^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [ClO_4^-]$
5. $[H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$
6. $[H^+] = [OH^-] + [H_2AsO_4^-] + 2[HAsO_4^{2-}] + 3[AsO_4^{3-}]$
7. (a) 0.20 M = $[Mg^{2+}]$ (b) 0.40 M = $[Br^-]$
   (c) 0.20 M = $[Mg^{2+}] + [MgBr^+]$
   (d) 0.40 M = $[Br^-] + [MgBr^+]$
8. (a) $2[Mg^{2+}] + [H^+] = [Br^-] + [OH^-]$
   (b) $2[Mg^{2+}] + [H^+] + [MgBr^+] = [Br^-] + [OH^-]$
9. $[CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H] = 0.1$ M
10. 7.5×10^{-6}
11. $[Ca^{2+}] = 1.4 \times 10^{-3}$ M, $[F^-] = 1.7 \times 10^{-4}$ M, $[HF] = 2.5 \times 10^{-3}$ M
12. $[Y^{2-}] = [X_2Y_2^{2+}] + 2[X_2Y^{4+}]$
13. $[OH^-] = 1.5 \times 10^{-7}$ M
14. 4.0×10^{-5} M
15. 5.8×10^{-4} M
16. (a) 5.0×10^{-9} M (b) 2.1×10^{-6} M (c) 1.1×10^{-8} M
17. 4.3×10^{-3} M
18. (a) $12._4$ (b) $[Sr^{2+}] = 1.6 \times 10^{-4}$ M, $[F^-] = 4.3 \times 10^{-3}$ M, $[Pb^{2+}] = 2.0 \times 10^{-3}$ M
19. (a) $[NH_4^+] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$
    (b) $[NH_3] = [NH_4^+] = 2\{[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]\}$
    (c) 6.59 M

20. (a) $[FeG^+] + [H^+] = [G^-] + [OH^-]$
    (b) $[FeG_2] + [FeG^+] = 0.050\,0$ M,
    $[FeG^+] + 2[FeG_2] + [G^-] + [HG] = 0.100$ M
    (c) 0.016_4 M
21. (a) $0.10 = [M^{2+}] + \frac{2K_1[M^{2+}]^2}{1+K_1[M^{2+}]} + \frac{4K_1K_2[M^{2+}]^3}{(1+K_1[M^{2+}])^2}$
22. (a) $[Zn^{2+}] = 5.00 \times 10^{-3}$ M
    (b) $[Zn^{2+}] = 6.64 \times 10^{-3}$ M
    (c) $[Zn^{2+}] = 6.85 \times 10^{-3}$ M, 32% de pareamiento iónico
    (d) $\gamma_\pm = 0.579$
23. 5.2×10^5 lb

Capítulo 8

7. 0.022 86 M
8. 1.94%
9. 11.69 mg CO_2, 2.051 mg H_2O
10. 0.086 57 g
13. 0.508 00 g
14. 0.191 4 g, 0.107 3 g
15. 104.1 ppm
16. 7.22 mL
17. 0.919 g
18. 10.5%
19. 14.5% K_2CO_3, 14.6% NH_4Cl
20. 40.4%
21. 22.65%
22. 13.99%
23. (a) 40.05% (b) 39%
24. (b) 0.204 (±0.004)
25. (a) 5.5 mg/100 mL (b) 5.834 mg, sí

Capítulo 9

4. negativa
9. 32.0 mL
10. 43.2 mL $KMnO_4$, 270.0 mL $H_2C_2O_4$
11. 1.72 mg
12. 0.043 88 *m*
13. 13.08, 8.04, 2.53
14. 12.4%
15. 15.1%
16. 0.149 M
17. (a) 0.020 34 M (b) 0.125 7 g (c) 0.019 83 M
18. 0.092 54 M
19. 56.28%
20. 947 mg
21. 11.04 g, 22.08 g
22. Br = 35.9%, Cl = 30.9%, razón atómica Br/Cl = 0.514
23. 0.037 3 M
24. 90% $T \Rightarrow \tau = 0.105$ cm^{-1},
    10% $T \Rightarrow \tau = 2.30$ cm^{-1},
    $A = 1 \Rightarrow \tau = 2.30$ cm^{-1}
25. (a) 20.17 mL (b) 9.57
26. (a) 19.00, 18.85, 18.65, 17.76, 14.17, 13.81, 7.83, 1.95
    (b) no
27. (a) 25.0 mL (b) 0.090 4 M (c) 24.07
28. superior = 9.6×10^3 M (lo cual significa que no hay límite superior), inferior = 6.2×10^{-4} M
29. 13.61

Capítulo 10

1. (a) 3.00 (b) 12.0
3. ácido 4-aminobencensulfónico
8. 4.37×10^{-4}, 8.93×10^{-13}
9. pH = 3.00, $\alpha = 0.995\%$
10. pH = 11.00, $\alpha = 0.995\%$
11. 4.70
12. (a) pH = 2.51, $[H_2A] = 9.69 \times 10^{-2}$ M,
    $[HA^-] = 3.11 \times 10^{-3}$ M,
    $[A^{2-}] = 1.00 \times 10^{-8}$ M
    (b) 6.00, 1.00×10^{-1} M, 1.00×10^{-3} M, 1.00×10^{-3} M
    (c) 10.50, 1.00×10^{-10} M, 3.16×10^{-4} M,
    9.97×10^{-2} M
13. 5.50
14. véase la ecuación 10-57
15. pH = 11.28, [B] = 0.058 M, $[BH^+] = 1.9 \times 10^{-3}$ M
16. pH = 5.51, [B] = 3.1×10^{-6} M, $[BH^+] = 0.060$M
17. pH = 10.95
18. pH = 3.15
19. 0.007 56%, 0.023 9%, 0.568%
20. F = $(0.010\,2)K_a$
21. 0.180, 1.00, 1.80
22. (a) 14 (b) 1.4×10^{-7}
23. (a) pH = 1.95, $[H_2M] = 0.089$ M
    (b) pH = 4.28, $[H_2M] = 3.7 \times 10^{-3}$ M
    (c) pH = 9.35 $[H_2M] = 7.04 \times 10^{-12}$ M
24. $pK_a = 4.19$
25. 3.6×10^{-9}
26. 3.55
27. (b) NaOH
28. (a) 8.19 (b) 8.25
29. 3.27 mL
30. (b) 7.18 (c) 7.00 (d) 6.86 mL
31. (a) 2.56 (b) 2.61 (c) 2.86
32. 11.70, 11.48
33. pH = 11.60, [B] = 0.296 M, $[BH^+] = 3.99 \times 10^{-3}$ M,
    $[BH_2^{2+}] = 2.15 \times 10^{-9}$ M
34. 2.8×10^{-3}, 3.4×10^{-8}
35. (a) 3.03, 9.4% (b) 7.00, 99.9% (c) 8.00, 0.010%.
36. 13.7 mL
37. $[A^-] = 0.004\,01$ M
38. pH = 5.70
39. (a) 2.95 g, 92.7 mL HCl
40. 5°C: endotérmica; 45°C: exotérmica
41. (a) $\Delta H^\circ = -12\,(\pm 1)$ kJ/mol,
    $\Delta S^\circ = -27\,(\pm 4)$ J/(mol·K)
    (b) 5.0 (±3.6)

42. (a) 1.37 (b) 12.61
43. 0.005 40%
44. (a) 5.88 (b) 5.59
45. pH = 3.69
46. 3.96

Capítulo 11

4. H_2SO_4
6. 13.00, 12.95, 12.68, 11.96, 10.96, 7.00, 3.04, 1.75
7. 3.00, 4.05, 5.00, 5.95, 7.00, 8.98, 10.96, 12.25
8. 11.00, 9.95, 9.00, 8.05, 7.00, 5.02, 3.04, 1.75
9. 11.49, 10.95, 10.00, 9.05, 8.00, 6.95, 6.00, 5.05, 3.54, 1.79
10. 2.51, 3.05, 4.00, 4.95, 6.00, 7.05, 8.00, 8.95, 10.46, 12.21
11. 0.079 34 mol/kg
12. amarillo, verde, azul
13. rojo, anaranjado, amarillo
14. rojo, anaranjado, amarillo, rojo
17. 2.2×10^9
18. Los productos son NaOH + CH_3OH y NaOH + CH_3CH_2OH
19. 10.92, 9.57, 9.35, 8.15, 5.53, 2.74
20. $V_e/11$; $10V_e/11$; $V_e = 0$: pH = 2.80; $V_e/11$: pH = 3.60; $V_e/2$: pH = 4.60; $10V_e/11$: pH = 5.60; V_e: pH = 8.65; $1.2V_e$: pH = 12.07
21. 8.74, 5.35, 4.87, 4.40, 3.22, 2.57
22. 8.18
23. 5.09
24. 11.36, 10.21, 9.73, 9.25, 7.53, 5.81, 5.33, 4.85, 3.41, 2.11, 1.85
25. (a) 1.99
26. (b) 7.18
27. (b) 9.81
28. 2.66
29. (a) 9.56 (b) 7.4×10^{-10}
30. 2.97 mL
31. no
33. 2.47
34. violeta, azul, amarillo
35. $0.99V_e$: pH = 7.22; V_e: pH = 8.96; $1.01V_e$: pH = 10.70; fenolftaleína (incoloro → rojo)
36. 5.62
37. 2.859%
38. 0.100 0 M
39. 0.30 g
40. 7.1×10^7
41. (a) 9.45 (b) 2.55 (c) 5.15
42. 0.091 78 M
43. 6.28 g
44. 23.40 mL
45. 0.063 56 M
46. (a) 20.254% (b) 17.985 g
47. (a) ácido acético (b) piridina
48. Los productos son NaOH + NH_3 y LiOH + C_6H_6
49. 0.139 M
50. −1.15
51. (a) 3.46, 8.42 (b) segundo (c) timolftaleína; primeras trazas de azul
52. 20.95 mL
53. 9.72
54. $pK_2 = 9.84$

Capítulo 12

1. (a) HA (b) A^- (c) 1.0, 0.10
2. (a) 4.00 (b) 8.00 (c) H_2A (d) HA^- (e) A^{2-}
3. (a) 9.00 (b) 9.00 (c) BH^+ (d) 1.0×10^3
4. $\alpha_0 = 0.091$, $\alpha_1 = 0.909$, $[A^-]/[HA] = 10$
5. 0.91
7. (a) $10^{4.00}$ (b) 5.00
8. (a) 1.0 (b) 4.70
9. (a) BH^+ (b) 4.50
10. pH isoeléctrico 5.59, pH isoiónico 5.72
12. $\alpha_1 = 0.123$, 0.694
13. $\alpha_1 = 0.110$, 0.500, 0.682, 0.500, 2.15×10^{-4}
14. (b) 8.6×10^{-6}, 0.61, 0.39, 2.7×10^{-6}
15. 1.07×10^5
16. 9.44
17. 4.16
18. 4.48
19. 4.82
20. 4.44
21. 7.73
22. 3.62
23. 18%
24. (a) 8.34 (b) 7.00
25. 2.21
26. −2
27. 6.95
28. isoiónico
29. positiva
31. (b) 8.85 (c) rojo de clorofenol: anaranjado → rojo
32. 0.37
33. 4.00

Capítulo 13

4. (a) 3.4×10^{-10} (b) 0.64
5. HIn^{2-}, rojo vino, azul
9. 10.0 mL, 10.0 mL
10. 0.020 0 M
11. (a) 100.0 mL (b) 0.016 7 M (c) 0.054 (d) 5.4×10^{10} (e) 6.8×10^{-7} (f) 1.9×10^{-10} M
12. (a) 4.3×10^3 (b) 0.017

13. (a) 2.93 (b) 6.77 (c) 10.49
14. 0.995 mg
15. 21.45 mL
16. 49.9: 4.87; 50.0: 6.90; 50.1: 8.92
17. 49.9: 7.55; 50.0: 6.21; 50.1: 4.88
18. 2.7×10^{-11} M
19. (a) $\alpha_{ML} = \beta_1[L]/(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2)$, $\alpha_{ML_2} = \beta_2[L]^2/(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2)$
    (b) $\alpha_{ML} = 0.28$, $\alpha_{ML_2} = 0.70$
20. 0 mL – pCu^{2+} = 11.08;
    1.00 mL – pCu^{2+} = 11.09;
    45.00 mL – pCu^{2+} = 12.35;
    50.00 mL – pCu^{2+} = 15.06;
    55.00 mL – pCu^{2+} = 17.73
21. $[Ni^{2+}]$ = 0.012 4 M, $[Zn^{2+}]$ = 0.007 18 M
22. 0.092 6 M
23. 0.024 30 M
24. Mn: 69.64; Mg: 5.150; Zn: 20.89
25. tampón (a)
26. 0.092 28 M
27. 5.00 g
29. 2 600

Capítulo 14

1. (a) $6.241\,506\,3 \times 10^{18}$ (b) 96 485.309
2. (a) $71._5$ A (b) 4.35 A (c) 79 W
3. (a) 1.87×10^{16} e^-/s (b) 9.63×10^{-19} J/e^-
   (c) 5.60×10^{-5} mol (d) 447 V
4. (a) I_2 (b) $S_2O_3^{2-}$ (c) 861 C (d) 14.3 A
5. (a) 1.33 V (b) 9×10^{44}
6. Cl_2
7. Cr^{2+}
8. (a) $Fe(s)|FeO(s)|KOH(aq)|Ag_2O(s)|Ag(s)$;
   $Fe(s) + 2OH^- \rightleftharpoons FeO(s) + H_2O + 2e^-$;
   $Ag_2O(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2OH^-$
   (b) $Pb(s)|PbSO_4(s)|K_2SO_4(aq)||H_2SO_4(aq)|PbSO_4(s)|PbO_2(s)|Pb(s)$;
   $Pb(s) + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$;
   $PbO_2(s) + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$
11. (a) $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$;
    $Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$
    (b) $2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$;
    $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$
12. (b) –0.359 V
13. (b) 0.430 V
14. $E^\circ = -0.330$ V $\Rightarrow$ $K_{ps} = 7 \times 10^{-12}$
15. (d) 0.14_3 M
16. (c) 0.317 V
17. 0.054 20, 0.061 54
18. –1.664 V
20. (a) $K = 10^{47}$ (b) $K = 9.2 \times 10^{-7}$
    (c) $K = 1.9 \times 10^{-6}$ (d) $K = 3.2 \times 10^5$
21. (a) $Pt(s)|Cr^{2+}, Cr^{3+}||Tl^+|Tl(s)$
    (b) 0.08_4 V (d) Pt
22. (b) $K = 2 \times 10^{16}$ (c) -0.02_0 V
    (d) 10 kJ (e) 0.21
23. 0.799 3 V
24. (a) Fe^{3+} (b) Fe^{2+}
25. (a) 0.053 V (b) $2._5 \times 10^{-13}$ (c) $1._6 \times 10^{13}$
26. (b) –2.854 V (c) Br_2 (d) 1.31 kJ
    (e) 2.69×10^{-8} g/s
27. (a) 0.572 V (b) 0.569 V
28. (a) $A = -0.414$ V, $B = 0.059\,16$ V (c) Hg → Pt
29. 9.6×10^{-7}
30. 0.101 V
31. 34 g/L
32. 1.396 V
33. $K = 1.0 \times 10^{-9}$
34. 1.7×10^{-4}
35. –0.447 V
36. 0.117 V
37. 1.341 V
38. 0.984 V
39. $E_2^\circ > E_1^\circ$
40. –0.098 V
41. –0.184 V
42. –0.036 V
43. 7.2×10^{-4}
44. 5.4×10^{13}
45. (a) 1.95×10^{-4} M (b) 2.7×10^{-8}
46. 0.76
47. (a) [Ox] = 3.82×10^{-5}M, [Rojo] = 1.88×10^{-5}M,
    (b) $[S^-]$ = [Ox], [S] = [Rojo] (c) –0.092 V
48. 6×10^{18}
49. 0.580 V
50. 7.5×10^{-8}

Capítulo 15

1. (b) 0.044 V
2. 0.684 V
3. (c) 0.068 V
5. left
8. 10.67
10. (a) –0.407 V (b) $1.5_5 \times 10^{-2}$ M
    (c) $1.5_2 \times 10^{-2}$ M
11. +0.029 6 V
12. (a) K^+ (b) Grupo I > Grupo II
13. 3.8×10^{-9} M
14. 0.243 V
15. 0.627
16. H^+: 42.4 s; NO_3^-: 208 s
17. 0.10 unidad de pH
18. (a) $3._2 \times 10^{13}$ (b) 8% (c) 49.0, 8%
19. (a) 274 mV (b) 285 mV
20. (a) $K_I/0.033\,3$ (b) $K_{Cl}/0.020\,0$ (d) 2.2×10^6

21. $5._2 \times 10^{21}$
22. 1.364 V
23. (b) $1._2 \times 10^{11}$
24. 0.29_6 M
26. (a) 2.4×10^{-3} M (b) 0.951 3
27. (b) 2.43 (±0.09) × 10^{-3} M
28. −0.332 V
29. 0.301 2 V, Zn^{2+}
30. (a) 2.32×10^{-4} M (c) Se divide cada ΔE entre 2.
32. $E = 120.2 + 28.80 \log ([Ca^{2+}] + (6.0 \times 10^{-4})[Mg^{2+}])$
33. 1.4×10^{-4} M
34. (a) 8.9×10^{-8} M (b) 1.90 mmol
35. 1.49×10^{-8} M, 1.25×10^{-13} M
36. (a) 1.13×10^{-4} (b) 4.8×10^{4}
38. (a) 26.9 mV (b) 5.0 mV

Capítulo 16

2. (d) 0.490, 0.516, 0.526, 0.536, 0.562, 0.626, 0.99, 1.36, 1.42 V
3. −0.107, −0.102, 0.51, 0.53, 0.84, 0.98 V
4. ácido difenilaminosulfónico: incoloro → rojo-violeta; ácido difenilbenzidina sulfónico: incoloro → violeta; tris (2,2′-bipiridina) hierro: rojo → azul pálido; ferroína: rojo → azul pálido
5. (a) 0.029 14 M (b) no
8. productos: (a) Mn^{2+} (b) MnO_2 (c) MnO_4^{2+}
10. −0.72, −0.66 −0.06, 0.530 V
11. (c) 0.095 V (d) 0.237 V
12. 0.494, 0.520, 0.530, 0.540, 0.566, 0.586, 0.648, 1.07, 1.15, 1.16, 1.17 V
13. (a) −0.046 V (b) 0.009 V
14. −0.102, 0.53, 0.98, 1.13 V
15. (b) 0.025 1 M UO_2^+, 0.036 5 M Fe^{3+} (c) −0.08, 0.526, 1.143, 1.248 V
16. 0.21 V
17. −0.104, 0.413, 0.862 V
18. no
19. no
20. 0.390, 0.450, 0.526, 0.602, 0.662, 0.850, 0.906, 0.962, 1.14, 1.32, 1.38 V
21. (b) $YBa_2Cu_3O_{6.875 \pm 0.038}$
22. −0.207 V
23. (a) 7×10^2 (b) 1.0 (c) 0.34 g/L
24. 0.011 29 M
25. 41.9%
26. 40.3%
27. 5.730 mg
28. 78.67%
29. 3.826×10^{-3} M
30. (a) $5IO_4^- + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 5HCO_2H + H_2CO + 5IO_3^-$
(b) $C_6H_{13}O_5N + H_2O + 5IO_4^- \rightarrow 5HCO_2H + H_2CO + NH_3 + 5IO_3^-$

(c) $C_3H_6O_3 + IO_4^- \rightarrow H_2CO + HO_2CCH_2OH + IO_3^-$

31. 9.107 mg
33. (a) 1.442 V (b) 0.97 V
34. −0.784 V

Capítulo 17

4. potencial constante: V_1; potencial controlado: V_2
5. despolarizador catódico
7. 2.68 h
8. (b) 0.000 26 mL
9. (a) −1.906 V (b) 0.20 V (c) −2.71 V (d) −2.82 V
10. 54.77%
11. −0.619 V, negativo
12. (a) 5.32×10^{-5} mol (b) 2.66×10^{-5} mol (c) 5.32×10^{-3} M
13. (a) ánodo (b) 52.0 g/mol (c) 0.039 6 M
14. (a) 6.64×10^3 J (b) 0.012 4 g/h
15. (a) 1.946 mmol (b) 0.041 09 M (c) 4.75 h
16. (a) 0.84 V (b) −1.06 V
17. 0.53 V
18. −2.183 V
19. −1.23 V
20. 26.3% de ácido tricloroacético, 49.5% de ácido dicloroacético
21. 1.51×10^2 μg/mL
22. −0.744 V
23. si
24. (a) densidad de corriente = 1.00×10^2 A/m², sobrepotencial = 0.85 V (b) −0.036 V (c) 1.160 V (d) −2.57 V

Capítulo 18

4. 1.03×10^{-9} m²/s
9. 1.7 mM
10. 1.21 mM
11. 0.81 mM
12. (a) 0.000 35 min⁻¹ (b) 3.4 min (c) 0.118%
13. $E_{3/4} - E_{1/4} = 0.056\,5/n$ V
14. 0.076 9 (±0.003 2) mM
15. 2.371 (±0.024) mM
16. 0.760 ppm
17. similar al Ejercicio 18-F, curva inferior
18. similar a la Demostración 18-1
19. 2.95 mM
20. 0.096 mM
21. −0.01 V
22. pico B: $RNHOH \rightarrow RNO + 2H^+ + 2e^-$; pico C: $RNO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RNHOH$
24. $[Cd^{2+}] = 0.82$ mM, $[Zn^{2+}] = 1.66$ mM
25. (c) $E' = 0.853$ V (respecto al E.N.H.) (d) $n \approx 2$

Capítulo 19

1. duplica, divide a la mitad, duplica
2. (a) 184 kJ/mol (b) 299 kJ/mol
3. 5.33×10^{14} Hz, 1.78×10^4 cm^{-1}, 213 kJ/mol
4. 3.56×10^4 M$^{-1}\cdot$cm^{-1}
5. violeta-azul
7. (a) duplica (b) duplica
8. (a) 7.80×10^{-3} M (b) 7.80×10^{-4} M (c) 1.63×10^3 M$^{-1}\cdot$cm^{-1}
9. (a) 6.97×10^{-5} M (b) 6.97×10^{-4} M (c) 1.02 mg
10. $[X] = 8.03 \times 10^{-5}$ M, $[Y] = 2.62 \times 10^{-4}$ M
12. (a) 2.33×10^{-7} mol Fe(III) (b) 5.83×10^{-5} M
13. (b) $K = 88.2$
14. número de onda = 1.697 834 5 y 1.696 114 4 $\times 10^4$ cm^{-1}
15. 0.288
16. (a) 4.97×10^4 M$^{-1}\cdot$cm^{-1} (b) 4.69 μg
17. (a) $2.42_5 \times 10^4$ M$^{-1}\cdot$cm^{-1} (b) 1.26%
18. yes
19. 2.19×10^{-4} M
20. $[MnO_4^-] = 84.2$ μM; $[Cr_2O_7^{2-}] = 178$ μM
21. $[A] = 9.11 \times 10^{-3}$ M; $[B] = 4.68 \times 10^{-3}$ M
22. 78 ($\pm$3) μL
24. (a) $n = 1$
28. (a) 228 μM (b) 357 μM
29. (a) $k = 0.485$, $b = 0.084$ (b) 4.6 ng/mL, 83 nM

Capitulo 20

3. 0.78
4. 0.970
5. (a) 34° (b) 0°
6. 77 K − 1.99 W/m^2; 298 K − 447 W/m^2
7. $n_{\text{prisma}} > \sqrt{2}$
11. D_2
13. rejilla
16. (a) $\pm$2 cm (c) 0.5 cm^{-1} (d) 2.5 μm
18. 7
19. (a) 4.2×10^2 cm^{-1} (b) 0.036 (c) 0.86 (d) 0.800
20. 0.051 cm^{-1}
21. 2×10^{-4}
22. (a) (λ, n): (0.2, 1.550 5), (0.4, 1.470 1), (0.6, 1.458 0), (0.8, 1.453 3), (1, 1.430 4), (2, 1.438 1), (3, 1.419 2), (4, 1.389 0), (5, 1.340 4), (6, 1.258 0) (b) blue
23. (b) 48.59°
24. (a) 61.04° (b) 51.06°
25. cuarzo o MgF_2
26. (a) $M_\lambda = 8.789 \times 10^9$ W/m^3 a 2.00 μm; $M_\lambda = 1.164 \times 10^9$ W/m^3 a 10.00 μm (b) 1.8×10^2 W/m^2 (c) 2.3×10^1 W/m^2 (d) $\dfrac{M_{2.00\,\mu m}}{M_{10.00\,\mu m}} = 7.551$ at 1 000 K; $\dfrac{M_{2.00\,\mu m}}{M_{10.00\,\mu m}} = 3.163 \times 10^{-22}$ at 100 K
27. (a) 8.0×10^4 W/m^2 (b) 1.2×10^5 W/m^2
28. (a) 2.38×10^3 (b) 143
29. 0.124 2 mm

Capítulo 21

8. (b) 204 μg/mL
9. (a) 7.49 μg/mL (b) 25.6 μg/mL
10. 589.3 nm
11. 0.025
12. 17.4 μg/mL
13. Na: 3.3 GHz; Hg: 2.6 GHz
14. (a) 283.0 kJ/mol (b) 3.67×10^{-6} (c) 8.4% (d) 1.03×10^{-2}
15. (a) 1.660 (b) 1.84 μg/mL
16. 0.079 μg/mL

Capítulo 22

1. (a) 0.080 M (b) 0.50
2. 0.088
3. (c) 4.5 (d) mayor
5. (a) 55 y 56 (b) 5.9
6. 1-C, 2-D, 3-A, 4-E, 5-B
7. (a) 2.0 (b) 0.33 (c) 20
8. 19 cm/min
9. 0.6, 6
10. 0.1 mm
11. (a) 1.1×10^2 (b) 0.89 mm
12. 138
15. 33 mL/min
16. b
18. $K_{\text{extracción}} = K_M \beta K_a^n / K_L^n$
21. (a) 0.158 M en benceno (b) 2×10^{-6} M en benceno
22. 2
23. (a) 2.6×10^4 a pH 1 y 2.6×10^{10} a pH 4 (b) 3.8×10^{-4}
24. fracción de A en cada tubo: 0.000 012 8, 0.000 358, 0.004 30, 0.028 7, 0.115, 0.275, 0.367, 0.210; fracción de B en cada tubo: 0.007 81, 0.054 7, 0.164, 0.273, 0.273, 0.164, 0.054 7, 0.007 81
25. (b) recuperación = 53.4%, pureza = 99.1%
26. (a) 19.6 mL (b) 13.9 mL
27. (a) 360 (b) 909 6
29. 10.4 mL
30. 4.0×10^5
31. $K = 4.69$, $k = 3.59$
32. (a) 9.8×10^3 (b) 2.6×10^3 (c) 8.2×10^3

Capítulo 23

7. 200/400
17. (a) 4.7 min, 1.3 (b) 1.8
18. 836
19. 27.1 min

20. (a) 0.62_8 (b) 4.3×10^{-7} m
21. (a) $40._2$ mL (b) 0.42
24. intercambiando la posición de los tampones.
26. 932
27. transferrina: 0.127; citrato férrico: 0.789
28. (a) 4 000 (b) 1 000
29. (a) 30 (b) 3.3 (c) disminuye
30. 38.0%
31. 320 00
32. (a) se reducen (b) amina
33. 126 mm
34. 0.418 mg/mL
36. (a) 0.58, 1.9 (b) 0.058 mm, 0.19 mm
    (c) 3.0×10^5 (d) 4
37. 4.2
39. (b) 29 ng/mL
40. (a) 30% tetrahidrofurano (b) 30% tetrahidrofurano
    (c) 14%
41. 23.5, 71.2, 6.2

Capítulo 24

3. (a) 5% (b) 2.6%
5. 1.0 g
6. malla 120/170
7. Zn, Fe, Co, Al
8. para evitar una posible explosión
13. $10^4 \pm 0.99\%$
14. (a) 15.8 (b) 1.647 (c) 474–526
15. 95%: 8; 90%: 6
16. (a) 5.0 g (b) 7
17. (a) Na_2CO_3 masa = 4.474×10^{-15} g;
    número = 8.941×10^{14}
    K_2CO_3 masa = 4.291×10^{-15} g;
    número = 2.237×10^{16}
    (b) 2.326×10^{14}
    (c) Na_2CO_3: 1.04×10^{-6}; K_2CO_3: 4.14×10^{-8}
18. (a) 53
19. 64.90%

Índice

http://avibert.blogspot.com

Abreviaturas

d = demostración
e = experimento
i = ilustración
m = comentario al margen
n = nota al pie de página
p = problema
r = recuadro
t = tabla

B

E

F

G

M

N

T

Impreso en:
Impresora Castillo Hermanos, S.A. de C.V.
Fresno No. 7
Col. El Manto
09830, México D.F.

Junio 1996

2000 ejemplares más sobrantes

MICOS, BASADOS EN EL ^{12}C

TO	SÍMBOLO	PESO ATÓMICO	ELEMENTO	SÍMBOLO	PESO ATÓMICO
	Ac	(227)	Criptón (o kripton)	Kr	83.80
	Al	26.981 539 ± 5	Curio	Cm	(247)
	Am	(243)	Disprosio	Dy	162.50 ± 3
nio	Sb	121.75 ± 3	Einstenio	Es	(254)
	Ar	39.948	Erbio	Er	167.26 ± 3
nico	As	74.921 59 ± 2	Escandio	Sc	44.955 910 ± 9
ato	At	(~ 210)	Estaño	Sn	118.710 ± 7
ufre	S	32.066 ± 6	Estroncio	Sr	87.62
ario	Ba	137.327 ± 7	Europio	Eu	151.965 ± 9
Berkelio	Bk	(247)	Fermio	Fm	(257)
Berilio	Be	9.012 182 ± 3	Flúor	F	18.998 403 2 ± 9
Bismuto	Bi	208.980 37 ± 3	Fósforo	P	30.973 762 ± 4
Boro	B	10.811 ≡ 5	Francio	Fr	(223)
Bromo	Br	79.904	Gadolinio	Gd	157.25 ± 3
Cadmio	Cd	112.411 ± 8	Galio	Ga	69.723
Calcio	Ca	40.078 ± 4	Germanio	Ge	72.61 ± 2
Californio	Cf	(251)	Hafnio	Hf	178.49 ± 2
Carbono	C	12.011	Helio	He	4.002 602 ± 2
Cerio	Ce	140.115 ± 4	Hidrógeno	H	1.007 94 ± 7
Cesio	Cs	132.905 43 ± 5	Hierro	Fe	55,847 ± 3
Cinc (o zinc)	Zn	65.39 ± 2	Holmio	Ho	164.930 32 ± 3
Circonio (o zirconio)	Zr	91.224 ± 2	Indio	In	114.82
Cloro	Cl	35.452 7 ± 9	Iridio	Ir	192.22 ± 3
Cobalto	Co	58.933 20 ± 1	Iterbio	Yb	173.04 ± 3
Cobre	Cu	63.546 ± 3	Itrio	Y	88.905 85 ± 2
Cromo	Cr	51.996 1 ± 6	Lantano	La	138.905 5 ± 2

Nota: Los pesos atómicos son exactos hasta ± 1 en la última cifra decimal, a menos que se indique otra cosa.
Fuente: *Pure Appl. Chem.*, **60**, 841 (1988).

PESOS ATÓMICOS, BASADOS EN EL ^{12}C (*cont.*)

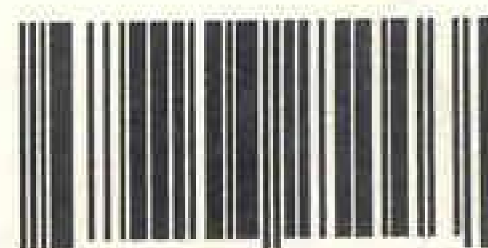
ELEMENTO	SÍMBOLO	PESO ATÓMICO	ELEMENTO	SÍMBOLO	PESO ATÓMICO
Lawrencio	Lr	(260)	Praseodimio	Pr	140.907 65 ± 3
Litio	Li	6.941 ± 2	Protactinio	Pa	(231)
Lutecio	Lu	174.967	Radio	Ra	(226)
Magnesio	Mg	24.305 0 ± 6	Radón	Rn	(− 222)
Manganeso	Mn	54.938 05 ± 1	Renio	Re	186.207
Mendelevio	Md	(258)	Rodio	Rh	102.905 50 ± 3
Mercurio	Hg	200.59 ± 3	Rubidio	Rb	85.467 8 ± 3
Molibdeno	Mo	95.94	Rutenio	Ru	101.07 ± 2
Neodimio	Nd	144.24 ± 3	Samario	Sm	150.36 ± 3
Neón	Ne	20.179 7 ± 6	Selenio	Se	78.96 ± 3
Neptunio	Np	237.048 2	Silicio	Si	28.085 5 ± 3
Niobio	Nb	92.906 38 ± 2	Sodio	Na	22.989 768 ± 6
Níquel	Ni	58.69	Talio	Tl	204.383 3 ± 2
Nitrógeno	N	14.006 74 ± 7	Tantalio	Ta	180.947 9
Nobelio	No	(259)	Tecnecio	Tc	(99)
Oro	Au	196.966 54 ± 3	Telurio	Te	127.60 ± 3
Osmio	Os	190.2	Terbio	Tb	158.925 34 ± 3
Oxígeno	O	15.999 4 ± 3	Titanio	Ti	47.88 ± 3
Paladio	Pd	106.42	Torio	Th	232.038 1
Plata	Ag	107.868 2 ± 2	Tulio	Tm	168.934 21 ± 3
Platino	Pt	195.08 ± 3	Tungsteno	W	183.85 ± 3
Plomo	Pb	207.2	Uranio	U	238.028 9
Plutonio	Pu	(244)	Vanadio	V	50.941 5
Polonio	Po	(~ 210)	Xenón	Xe	131.29 ± 2
Potasio	K	39.098 3	Yodo	I	126.904 47 ± 3
Prometio	Pm	(145)			

Otros Libros de Grupo Editorial Iberoamérica:

- **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**
  Donald R. Askeland
- **Cuatro Herramientas de Software**
  Tim Duffy
- **Diseño y Análisis de Experimentos**
  Douglas C. Montgomery
- **Estadística Matemática con Aplicaciones**
  Mendenhall/Scheaffer/Wackerly
- **Manual de Química**
  Donald B. Summers
- **Métodos Instrumentales de Análisis**
  Hobart H. Willard/John A. Dean
- **Química**
  Morris Hein
- **Química**
  Charles E. Mortimer
- **Química Orgánica**
  Ralph J. Fessenden/Joan S. Fessenden
- **Química Orgánica**
  John McMurry

Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V.

ISBN 970-625-003-4



CONSTANTES FÍSICAS

TÉRMINO	SÍMBOLO	VALOR	
Carga elemental	e	1.602 77 33 (49)*	$\times 10^{-19}$ C
		4.803 206 8 (15)	$\times 10^{-10}$ esu
Velocidad de la luz en el vacío	c	2.997 924 58	$\times 10^{8}$ m/s
			$\times 10^{10}$ cm/s
Constante de Planck	$\hbar$	6.026 075 5(40)	$\times 10^{-34}$ J · s
			$\times 10^{-27}$ erg · s
$h/2\pi$	h	1.054 572 66 (63)	$\times 10^{-34}$ J · s
			$\times 10^{-27}$ erg · s
Número de Avogadro	N	6.022 136 7 (36)	$\times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante universal de los gases	R	8.314 510 (70)	J/(mol · K)
			V · C/(mol · K)
			$\times 10^{7}$ erg/(mol · K)
		8.205 783 (69)	$\times 10^{-5}$ m^3 · atm/(mol · K)
		1.987 215 (17)	$\times 10^{-2}$ L · atm/(mol · K)
			cal/(mol · K)
Constante de Faraday (= Ne)	F	9.648 5309 (29)	$\times 10^{4}$ C/mol
		2.892 556 80 (87)	$\times 10^{14}$ esu/mol
Constante de Boltzmann (= R/N)	k	1.308 658 (12)	$\times 10^{-23}$ J/K
			$\times 10^{-16}$ erg/K
Masa del electrón en reposo	m_e	9.109 389 7 (54)	$\times 10^{-31}$ kg
			$\times 10^{-28}$ g
Masa del protón en reposo	m_p	1.672 623 1 (10)	$\times 10^{-27}$ kg
			$\times 10^{-24}$ g
Constante dieléctrica (permitividad) del espacio libre	ε_0	8.854 187 817	$\times 10^{-12}$ $C^2/(N \cdot m^2)$
Constante gravitacional	G	6.672 59 (85)	$\times 10^{-11}$ $m^3/(s^2 \cdot kg)$
Magnetón de Bohr $\left(= \frac{e\hbar}{2m_e}\right)$	μ_B	9.274 015 4 (31)	$\times 10^{-24}$ J/T
			$\times 10^{-21}$ erg/G
Momento magnético del electrón	μ_e	9.284 770 1 (31)	$\times 10^{-24}$ J/T
			$\times 10^{-21}$ erg/G

* Los números entre paréntesis son las incertidumbres (una desviación estándar) en el último dígito.
Fuente: E. R. Cohen y B. N. Taylor, *J. Res. National Bur. Stand.*, **92**, 85 (1987).

ÁCIDOS Y BASES CONCENTRADOS

NOMBRE	PORCENTAJE EN PESO APROXIMADO	MOLARIDAD APROXIMADA	VOLUMEN (mL) DE REACTIVO NECESARIO PARA PREPARAR 1 L DE SOLUCIÓN – 10 M
Ácido			
Acético	99.8	17.4	57.5
Clorhídrico	37.2	12.1	82.6
Fluorhídrico	49.0	28.9	34.6
Fosfórico	85.5	14.8	67.6
Nítrico	70.4	15.9	62.9
Perclórico	70.5	11.7	85.5
Sulfúrico	96.0	18.0	55.6
Base			
Amoniaco*	28.0	14.5	69.0
Hidróxido de sodio	50.5	19.4	51.5
Hidróxido de potasio	45.0	11.7	85.5

* 28.0% de amoniaco equivale a 56.64% de hidróxido de amonio.

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

Daniel C. Harris
Michelson Laboratory
China Lake, California
E.U.A.

Traductor:
Dr. Alain Quere
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Revisor Editorial:
Roberto Palacios Martínez
Universidad Autónoma de Baja California, México

Revisor General:
Ing. Francisco Paniagua Bocanegra
Universidad Nacional Autónoma de México
Miembro de la U.S. Metric Asociation

S.A. de C.V.
Grupo Editorial Iberoamérica

Nebraska 199. Col. Nápoles, 03810 México, D.F. Tel. 523 09 94 Fax. 543 11 73

En la cubierta: Una solución acuosa de nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, se adiciona a una solución acuosa de yoduro potásico, KI, y produce yoduro de plomo, PbI_2, que es el precipitado amarillo. [Fotografía de Chip Clark.]

Versión en español de la obra *Quantitative Chemical Analysis*, 3a. ed.
por Daniel C. Harris
Edición original en inglés publicada por W.H. Freeman and Company

ISBN 0-7167-2171-6

ISBN 970-625-003-4
Impreso en México

Editor: Nicolás Grepe P.
Cubierta: Fotografía por Chip Clark.

Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V.
Nebraska 199, Col. Nápoles, C.P. 03810 México, D.F.
Tel. 523-0994 Fax. 543-1173
Apdo. 5-192, C.P. 06500
Reg. CNIEM 1382

Contenido

11 Titulaciones Ácido-Base 223

12 Más Sobre Química Ácido-Base 257

13 Titulaciones con EDTA 275

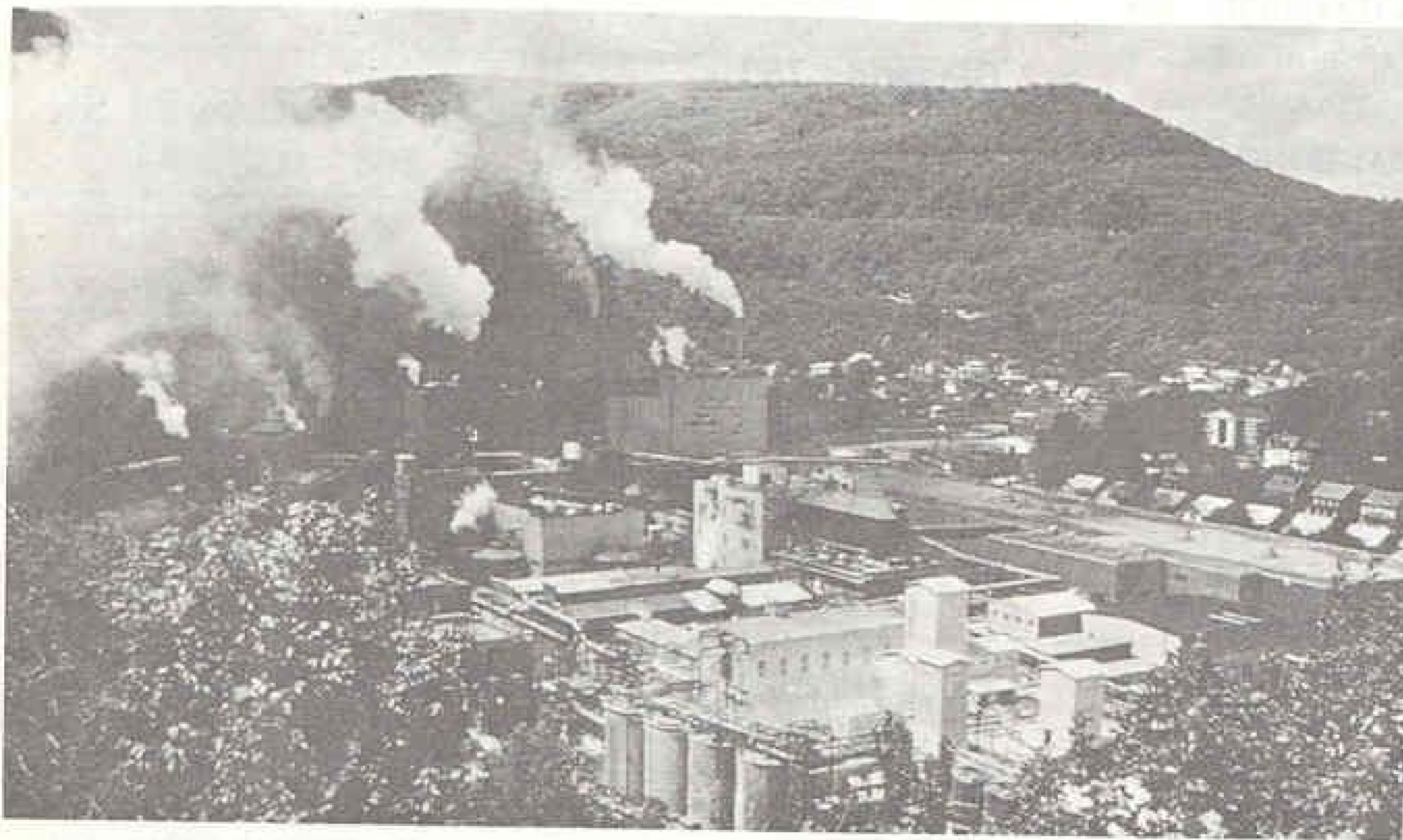
14 Fundamentos de Electroquímica 301

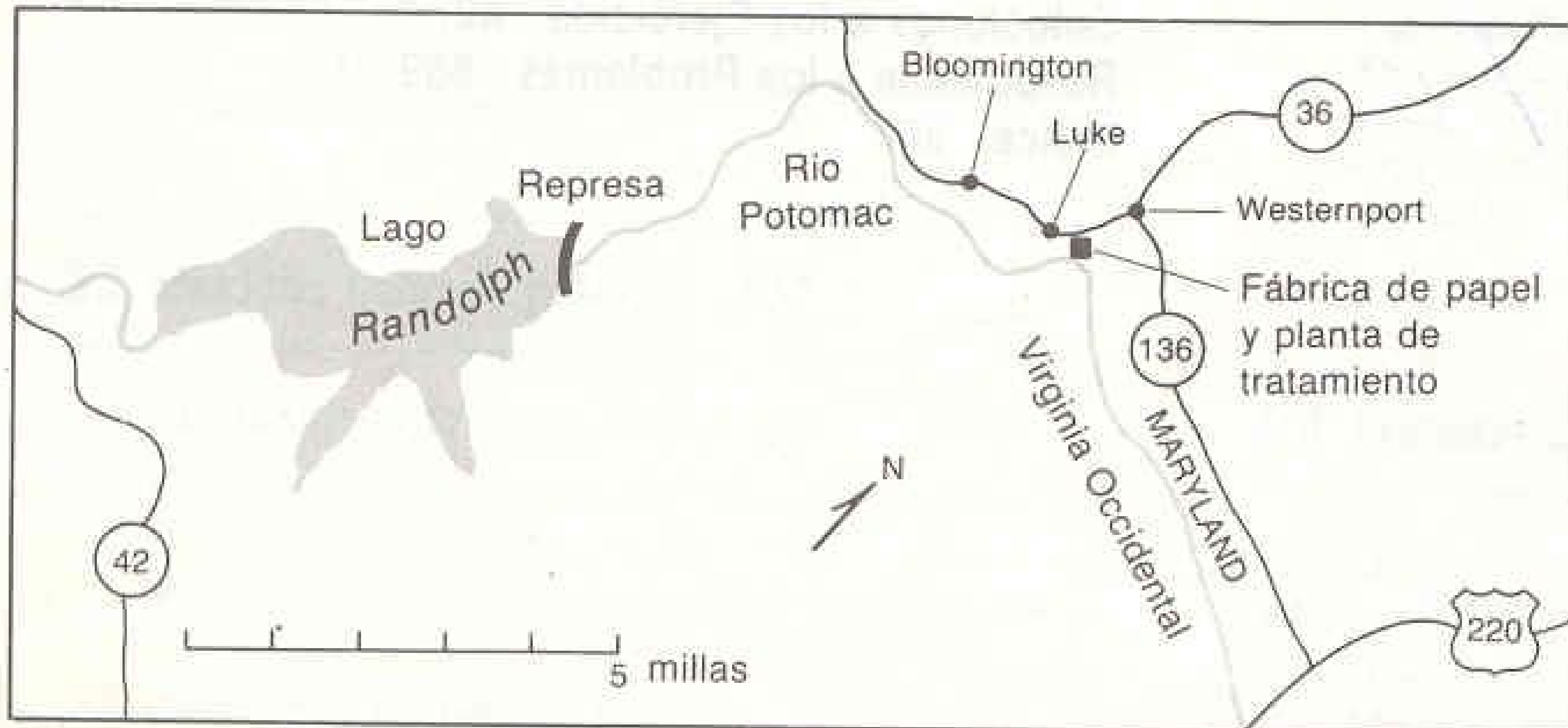
25 Prácticas de Laboratorio 725

Glosario 753

Apéndices 783

Soluciones a los Ejercicios 827
Respuestas a los Problemas 859
Índice 867




Bloomington
36
Luke
Represa
Rio
Potomac
Lago
Westernport
Randolph
Fábrica de papel
y planta de
tratamiento
136
Virginia Occidental
MARYLAND
N
42
220
5 millas

Prólogo

El brazo norte del río Potomac corre cristalino por una hermosa región de los montes Apalaches. Pero en gran parte de su longitud, el río está muerto, víctima de los escurrimientos ácidos provenientes de minas de carbón abandonadas. Cuando el río fluye junto a una fábrica de papel y una planta de tratamiento de aguas residuales en Westernport, Maryland, el pH de sus aguas asciende de un estéril 4.5 a un fértil 7.2, lo cual permite que ahí abunden peces y plantas. Algo en Westernport neutraliza la acidez del río. A principios de la década de 1980 se construyó una gran presa en Bloomington, en la parte ácida del río, a fin de contar con una reserva de agua y controlar las inundaciones. Surgió la interrogante de cómo regular la descarga de agua de modo que no se excediera la neutralización de la acidez que ocurría en Westernport.

Como en muchas discusiones sobre calidad ambiental, la química analítica participó de manera decisiva en la resolución del problema. Combinando muchas de las técnicas que se estudiarán en este libro —como titulaciones ácido-base, cromatografía de intercambio iónico, espectroscopía de absorción atómica, titulaciones potenciométricas e incluso análisis gravimétrico— fue posible dilucidar y cuantificar los aspectos químicos del río Potomac en Westernport.* La clave de la neutralización química resultó ser carbonato de calcio sólido en suspensión, proveniente de sustancias químicas utilizadas para tratar la pulpa de madera en la fábrica de papel. Parte de este desecho sólido queda retenido en la planta de tratamiento y no llega a la corriente fluvial. Sin embargo, la respiración bacteriana en la planta de tratamiento de aguas residuales produce grandes cantidades de dióxido de carbono, que reacciona con carbonato de calcio sólido y forma bicarbonato de calcio, soluble:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

Carbonato de calcio | Bicarbonato de calcio disuelto

El bicarbonato generado en la planta de tratamiento neutraliza la acidez del río, permitiendo que la vida prolifere inmediatamente corriente abajo:

$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Una vez que se identificaron y cuantificaron los procesos químicos que ocurrían en Westernport, fueron creadas normas para la descarga desde la presa de modo que su agua ácida no excediera la capacidad neutralizante de la fábrica de papel.

De una forma u otra, casi cualquier rama de la ciencia depende de la química analítica para responder a interrogantes como "¿Qué es esto?" (análisis cualitativo) y "¿En qué cantidad se encuentra?" (análisis cuantitativo). El presente libro proporciona las bases para

* D.P. Sheer y D. C. Harris, *J. Water Pollution Control Federation*, **54**, 1441 (1982).

comprender cómo se aborda en el laboratorio esta última cuestión, si bien ambas suelen estar relacionadas.

Al escribir este texto, mi objetivo ha sido propiciar una comprensión firme de los principios de la química analítica, y mostrar la forma en que éstos son aplicados en química y en disciplinas afines, especialmente en las ciencias biológicas y de la salud. He intentado presentar la materia como un curso de química analítica tradicional en forma rigurosa, comprensible e interesante, que atraiga a los estudiantes de nivel universitario sin que importe si su principal interés es en la química o no. Considero que el material que se presenta aquí es lo suficientemente claro para estudiantes de carreras técnicas y del principio de la licenciatura universitaria, si bien tiene la profundidad necesaria para los últimos años. Estos objetivos se reflejan en el origen del libro: nació en parte como un curso introductorio de química analítica para estudiantes de ciencias ajenas a la química en la institución University of California, Davis, y en parte como un curso para estudiantes a punto de concluir carreras de química en Franklin and Marshall College, en Lancaster, Pennsylvania.

Aunque no es posible que en un solo curso se expongan todos los temas de este libro, se le diseñó para satisfacer las necesidades de muchos cursos de química analítica. Incluye temas como estadística, equilibrio químico, química ácido-base, métodos electroanalíticos, técnicas de espectroscopía, métodos de separación y procedimientos de laboratorio. En el Cap. 19 se describen los métodos espectrofotométricos, y en un curso determinado ese capítulo puede estudiarse según un orden distinto del aquí propuesto. En capítulos anteriores del libro se incluyen problemas en los que se usa espectrofotometría, y refieren al estudiante al comienzo del Cap. 19.

En la presente edición se han hecho varios cambios importantes. La introducción a ácidos y bases se ha adelantado al Cap. 5, con objeto de facilitar el estudio de la química ácido-base en el Cap. 7. La introducción a la electroquímica, en el Cap. 14, es completamente nueva, a fin de reducir la confusión de signos en el cálculo de potenciales de celda. Se pide a los profesores que se han basado en la edición anterior que analicen atentamente cómo se tratan los signos en esta edición. También para mejorar la claridad son los cambios en el estudio del equilibrio de complejos con EDTA. Los capítulos sobre métodos cromatográficos e instrumentación espectrofotométrica volvieron a escribirse, para incorporar una década de avances en esos temas. Al final del libro aparece un nuevo capítulo sobre preparación de muestras. En él se reúnen aspectos de preparación de muestras que antes estaban dispersos en el libro, y se incluye material nuevo. Numerosas secciones del libro se actualizaron a menor escala, se agregaron nuevos *Recuadros,* se incluyó otro experimento, y en el Apéndice aparecen ahora tablas de constantes de formación. Se incluyen nuevas *Láminas,* y se eliminaron los Proyectos para Computadora de la edición anterior con objeto de dejar espacio a las adiciones.

Para contribuir a la comprensión de un tema tan difícil como es la química analítica, se pretende hacer más ameno este libro con interesantes *Recuadros y Demostraciones.* Al final se presenta un extenso *Glosario.* Los conjuntos de *Ejercicios* y de *Problemas* al final de cada capítulo son de carácter fundamental, ya que sólo resolviéndolos podrá dominarse el tema. El grupo de los Ejercicios es breve; en él se cubren los temas más importantes, que a veces son también los más complejos. En la parte final del libro se presentan soluciones completas a Ejercicios y respuestas breves a los Problemas.

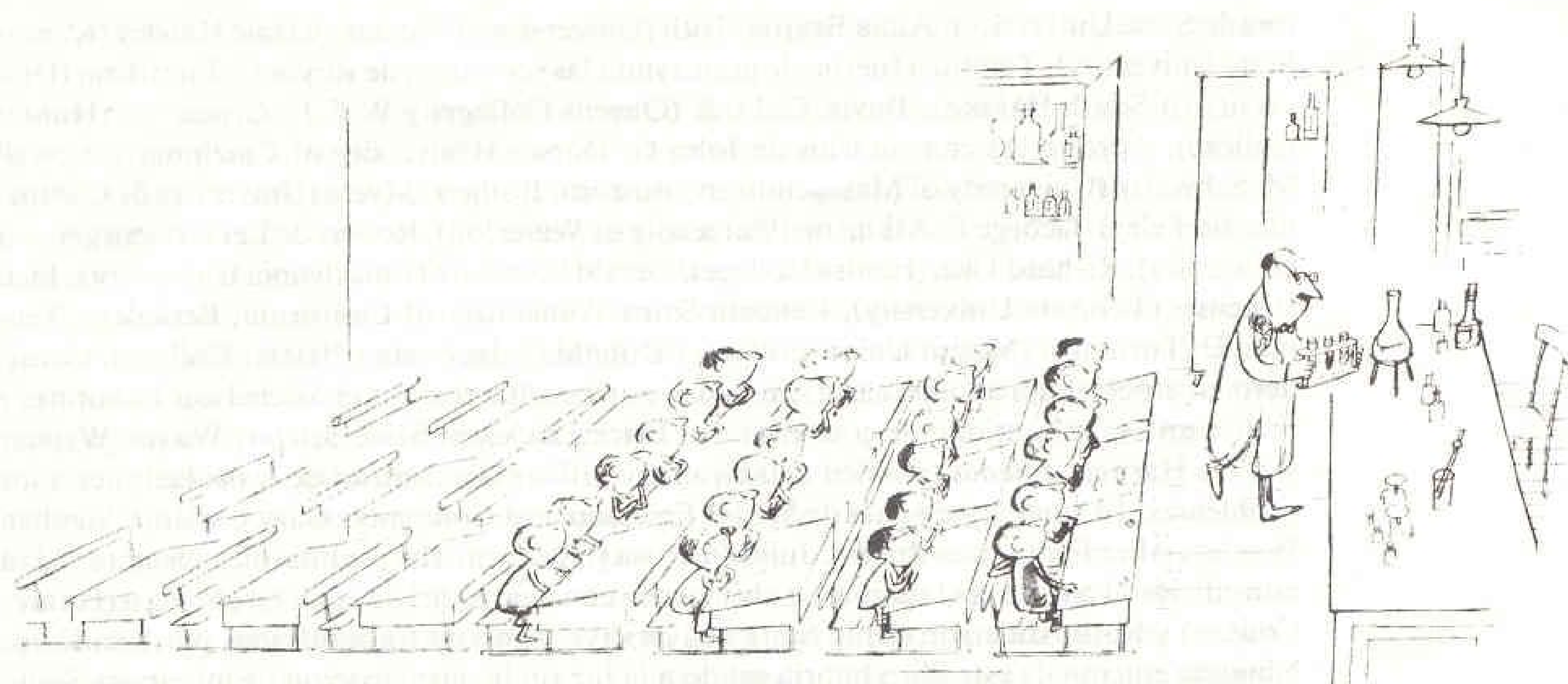
Deseo manifestar mi agradecimiento a James P. Rybarczyk, de Ball State University; Jerome W. O'Laughlin, de University of Missouri, y Timothy C. Donnelly, de University of California, Davis, quienes examinaron la segunda edición y el manuscrito completo de la tercera con admirable minuciosidad. Para planear tal examen, también hicieron revisiones detalladas de la edición anterior Joe P. Foley (Louisiana State University), Harry B. Mark (University of Cincinnati), Joseph Wang (New Mexico State University), John P. Walters (St. Olaf College), William E. Kurtin (Trinity University), Ned. A. Daugherty (Co-

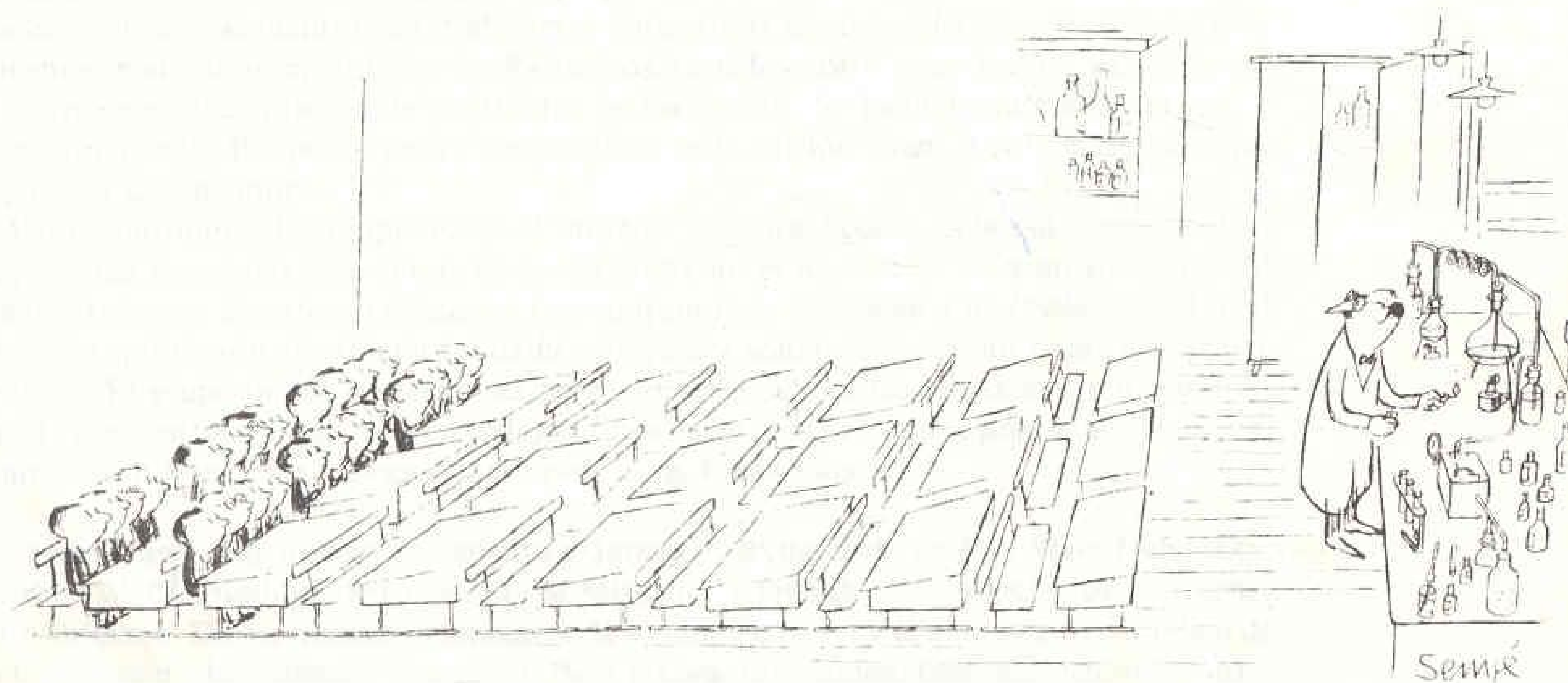
lorado State University), Anna Brajter-Toth (University of Florida) y Dale Hawley (Kansas State University). También fueron de gran ayuda las revisiones de Royce C. Engstrom (University of South Dakota), David C. Lock (Queens College) y W.E.L. Grossman (Hunter College). Aprecio los comentarios de John G. Dorsey (University of Cincinnati), Lowell M. Schwartz (University of Massachusetts, Boston), Rollie J. Myers (University of California, Berkeley), George F. Atkinson (University of Waterloo), Robert de Levie (Georgetown University), Richard Ulsh (Elmira College), Gerald Seebach (Transylvania University), Jack Penciner (Tel Aviv University), Kenneth Sauer (University of California, Berkeley), Truman D. Turnquist (Mount Union Collge), y Donald C. Jackman (Pfeiffer College). Considero en especial aprecio las cartas enviadas por estudiantes. En el Michelson Laboratory realicé una gran cantidad de consultas con Erick Erickson, Mike Seltzer, Wayne Weimer y Alice Harper, quienes también ayudaron a verificar la exactitud de las soluciones a los problemas. El amable personal de W. H. Freeman and Company: Gary Carlson, Stephen Wagley, Alice Fernandes-Brown, Julia De Rosa y José Fonfrias, ayudaron a hacer realidad esta edición. Las nuevas Láminas se obtuvieron con ayuda de Klaus G. Grohmann (Hunter College) y Ruth Anderson (Ohio State University), y fueron fotografiadas por Ken Karp. Ninguna edición de este libro habría salido a la luz sin la participación de mi esposa Sally, quien mecanografió el Manual de Soluciones, preparó el manuscrito para la producción, compiló el índice, corrigió pruebas y ayudó de numerosas e indescriptibles formas.

Este libro está dedicado a los estudiantes que lo utilizan, que ocasionalmente sonríen la leerlo, que obtienen nuevos conocimientos, y que sienten satisfacción al salir victoriosos de la batalla con un problema. Habré tenido éxito si este libro ayuda al lector a desarrollar un razonamiento crítico e independiente, aplicable en la resolución de nuevos problemas. Estimaré sinceramente cualquier comentario, crítica, sugerencia y corrección de estudiantes y maestros. Por favor dirijan su correspondencia a quien esto escribe en: Chemistry Division, Research Department, Michelson Laboratory, China Lake CA 93555.

Dan Harris

Agosto de 1990





["El Experimento", por Sempé. Copyright C. Charillon, Paris.]